
Eisnukleation unter raster- elektronenmikroskopischer Beobachtung und chemische Charakterisierung von Eiskeimen

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von Dipl. Chem. Thomas Herrmann aus Schwalmstadt

1. Gutachten: Prof. Stephan Weinbruch
2. Gutachten: Prof. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 17. Januar 2014

Tag der Prüfung: 31. März 2014

2014 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Material- und
Geowissenschaften
Institut für Angewandte
Geowissenschaften

Eisnukleation unter rasterelektronenmikroskopischer Beobachtung und chemische Charakterisierung von Eiskeimen

Genehmigte Dissertation von Dipl. Chem. Thomas Herrmann aus Schwalmstadt

1. Gutachten: Prof. Stephan Weinbruch
2. Gutachten: Prof. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 17. Januar 2014

Tag der Prüfung: 31. März 2014

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: [urn:nbn:de:tuda-tuprints-38786](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:tuda-tuprints-38786)

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/3878>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de




Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Für Käthe Müller
(*1927 † 2011)





*Durchsichtig erscheint die Luft, so rein,
Und trägt im Busen Stahl und Stein.
Entzündet werden sie sich begegnen,
Da wirds Metall und Steine regnen.*

Johann Wolfgang von Goethe
Gott, Gemüt und Welt



Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile: der erste Teil beschäftigt sich mit der Charakterisierung und Optimierung eines Versuchsaufbaus, mittels dessen Experimente zur Nukleation an troposphärischen Aerosolpartikeln unter rasterelektronenmikroskopischer Beobachtung durchgeführt werden sollen. Im zweiten Teil wurden Eiskeimresiduen auf ihre chemische Zusammensetzung und Morphologie hin untersucht und klassifiziert.

Im ersten Teil der Arbeit wurde ausgehend von Arbeiten von ZIMMERMANN et al. (2007) ein Messaufbau konstruiert und optimiert, um unter rasterelektronenmikroskopischer Beobachtung in einem ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) die Nukleation von Eis an Partikeln der Modellsubstanzen Silberiodit, Montmorillonit, Kaolinit und Illit zu untersuchen. Dabei wurden neben dem Konstruktionsansatz von ZIMMERMANN et al. (2007) weitere Konstruktionsansätze entwickelt und auf ihre Eignung zur Versuchsdurchführung untersucht. Ein Hauptaugenmerk war dabei auf das Design der Probenhalter und die das Eiswachstum verhindernde Oberflächenfunktionalisierung gerichtet. Neben der Silanisierung kamen dabei auch selbstorganisierende Monolagen (self assembling monolayers (SAM)) zum Einsatz. Trotz der vielversprechenden Eigenschaften dieser Substanzen konnten die Versuche hierzu keine signifikanten Verbesserungen der Oberflächeneigenschaften der Probenhalter im Hinblick auf die Verhinderung von Eiswachstum erbringen. Der von ZIMMERMANN et al. (2007) verwendete topfförmige Probenhalter erwies sich, trotz seiner die rasterelektronenmikroskopische Beobachtung beeinträchtigenden Eigenschaften und nur sporadisch funktionierender Versuchsdurchführbarkeit, als prinzipiell immer noch am besten geeignet. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde dieser Probenaufbau einer eingehenden Charakterisierung im Hinblick auf die Temperaturverhältnisse mit besonderem Schwerpunkt auf sich ausbildenden Temperaturgradienten durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen deutliche Temperaturgradienten zwischen dem Ort der zur Regelung herangezogenen Temperaturmessung und der Probe im Arbeitsbereich von -25°C und -10°C , der darüber hinaus noch eine Abhängigkeit vom Wasserdampf-Partialdruck zeigt. Der Versuchsaufbau ist aufgrund dieser Temperaturgradienten sowie der mangelnden Verlässlichkeit der Oberflächenbeschichtungen nicht geeignet, um quantitativ die Modellsubstanzen in Bezug auf Ihre Eigenschaften als Eiskeime hin zu untersuchen. Der Versuchsaufbau eignet sich jedoch potentiell zur qualitativen Untersuchung aktiver Stellen an der Oberfläche von Partikeln (active sites), welche allerdings nicht Gegenstand dieser Arbeit sind. Im Arbeitsbereich von $+5^{\circ}\text{C}$ bis $+10^{\circ}\text{C}$ konnte ein Arbeitsbereich identifiziert werden, der sich aufgrund kaum vorhandener Temperaturgradienten eignet, um quantitativ die *Deliquescence Relative Humidity* (DRH) an den Modellsubstanzen Natriumsulfat, Kaliumchlorid und Natriumchlorid in exzellenter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren zu reproduzieren. Die Reproduktion der Übersättigungs-Temperaturkurven für die Modellsubstanzen im Arbeitsbereich -25°C bis -10°C gelang hingegen nur qualitativ unter großer Streuung der Messwerte.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode entwickelt, Proben, die für die statische Diffusionskammer FRIDGE auf dem kleinen Feldberg im Taunus gesammelt wurden, mit rasterelektronenmikroskopischen Methoden zu untersuchen. Es wurde ein Verfahren entwickelt, dass es erlaubt einzel-

ne eisbildende Partikel (IN) auf einem Siliziumwafer von nicht-eisbildenden Partikeln zu unterscheiden, und diese auf Morphologie und chemische Zusammensetzung hin zu untersuchen. Es wurden Kriterien definiert, anhand derer die untersuchten Partikel klassifiziert wurden. Die Partikelgruppen umfassen Metall/Metalloxid-, Ruß-, biologische, kohlenstoffreiche, Al-reiche/Alumosilikat-, Ca/Mg-Carbonat-, Siliziumdioxid (SiO_2)- und Ca-Sulfatpartikel sowie Mischungen und sek./gealterte Seesalz Partikel. Es wurden insgesamt ca. 1000 einzelne Partikel untersucht. Dabei wurde auch die Größe der Partikel ermittelt. Die so gewonnenen Daten erlaubten es, die Partikel auch anhand ihrer Größe einzuteilen. Aus der Verknüpfung aus Größe und chemischer Zusammensetzung liegen somit erstmals größen aufgelöste Daten zur chemischen Zusammensetzung von troposphärischen Eiskeimen vor. Die Größenverteilung zeigt einen lognormalen Kurvenverlauf mit einem Maximum bei $4,6 \mu\text{m}$. Die Gesamtzusammensetzung wird durch geogene Partikel aus den Partikelgruppen Al-reich/Alumosilikat, Ca/Mg-Carbonat und Siliziumdioxid dominiert. Diese Partikel können mit einer mittleren Größe von $3,3 \mu\text{m}$ entfernteren Quellen (long-range transport) zugeordnet werden. Die nachfolgend am häufigsten auftretende Partikelgruppe stellen die biologischen Partikel dar, die mit einer mittleren Größe von $15,3 \mu\text{m}$ wahrscheinlich aus lokalen Quellen stammen. Geogene und biologische Partikel repräsentieren über 78% der untersuchten Partikel und dominieren klar die Gesamtzusammensetzung der untersuchten Eiskeime. Eine besondere jahreszeitliche Variabilität der chemischen Zusammensetzung konnte im Gegensatz zur Variabilität der Konzentration (KLEIN (2011)) nicht festgestellt werden. Die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur Einzelpartikelcharakterisierung von Eiskeimen konnte bereits erfolgreich auch in anderen Studien zum Einsatz gebracht werden (BINGEMER et al. (2012), TISSEN (2012)).

Abstract

The present work is divided into two parts: the first part deals with the characterization and optimization of an experimental set-up which is used to carry out ice nucleation experiments with tropospheric aerosole particles under scanning electron microscopic observation. In the second part ice particle residuals were analyzed for their chemical composition and morphology and classified thereafter.

In the first part of this thesis, a measurement setup based on work by ZIMMERMANN et al. (2007) was designed and optimized, to investigate the nucleation of ice on particles of the model substances silveriodite, montmorillonite, kaolinite and illite under scanning electron microscopic observation in an ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope). Besides the experimental setups of ZIMMERMANN et al. (2007) further designs were developed and examined for their suitability to conduct the experiments. Special focus was directed towards the design of the sample-holder and its ice-inhibiting surface-modifications. In addition to silanization also self-assembled monolayers (SAM) were used. Despite the promising features of these compounds, the experiments show no significant improvements in the surface properties of the sample-holder with respect to the prevention of ice growth. Despite its observation-affecting properties in a scanning electron microscope and its only sporadically functioning during experiments, the cup-shaped sample holder used by ZIMMERMANN et al. (2007) seems to be still best suited. In the further course of this work, an in-depth characterization of the experimental set-up in terms of the temperature conditions with special emphasis on temperature gradients was performed. The results show significant temperature gradients between the location where the temperature measurement used for regulation was carried out and the actual location of the sample in the temperature range of -25°C and -10°C . In addition, the temperature gradient shows a dependence on the water vapor partial pressure. Due to these temperature gradients and the lack of reliability of the surface coatings, the experimental set-up is not suitable to quantitatively examine the model substances with regard to their ice nucleating properties. However, the experimental setup is suitable for the qualitative investigation of potentially active sites on the surface of particles, which are, however, not the subject of this work. With the temperature range between $+5^{\circ}\text{C}$ and $+10^{\circ}\text{C}$ a range could be identified, which is well suited to reproduce the deliquescence relative humidity (DRH) of the model compounds sodium sulfate, potassium chloride and sodium chloride in excellent agreement with the results of other authors. The reproduction of the supersaturation-temperature-curves for the model substances in the temperature range between -25°C and -10°C , however, was only possible in a qualitative way with large scatter of the measured values.

In the second part of this study, a method was developed to examine samples that were collected for the static diffusion chamber FRIDGE at the Kleiner Feldberg/Taunus by scanning electron microscopy. A process was developed that allows distinguishing individual ice-nucleating particles (IN) on a silicon wafer from non-ice-nucleating particles, and to investigate morphology and chemical composition of these particles. Criteria have been defined, on which the analyzed particles were classified. The particle groups include metal/metaloxide-, soot-, biological-, carbon-rich-, Al-rich/alumosilicate-, Ca/Mg-carbonate-, silicon-dioxide (SiO_2)-, Ca-sulfate-, mixed- and secondary/aged-sea-salt-particles. A total of approximately 1000

individual particles were investigated. Also, the size of the particles was determined. Through the linkage of size and chemical composition, time size-resolved data on the chemical composition of tropospheric ice-nuclei is presented for the first time. The size distribution shows a lognormal curve with a maximum at $4,6\mu\text{m}$. The total composition is dominated by geogenic particles from the particle groups Al-rich/alumosilicate, Ca/Mg-carbonate and siliciumdioxide. With an average size of $3,3\mu\text{m}$ these particles can be associated with distant sources (long-range transport). The particle group subsequently most common are the biological particles that, with an average size of $15,3\mu\text{m}$, are likely to originate from local sources. Geogenic and biological particles represent more than 78% of the particles investigated and clearly dominate the overall composition of the investigated ice nuclei. In contrast to the seasonal variability of the IN-concentration (KLEIN (2011)) a significant seasonal variability of the chemical composition could not be determined. The method for single particle characterization of ice nuclei developed in this work has already been successfully used in other studies (BINGEMER et al. (2012), TISSEN (2012)).

Inhaltsverzeichnis

1. Zielsetzung	1
2. Einleitung	3
2.1. Aerosole	3
2.2. Aerosole als <i>Cloud Condensation Nuclei</i> (CCN) und <i>Ice Nuclei</i> (IN)	7
2.3. Niederschlagsbildung	10
3. Experimenteller Teil	11
3.1. Eisnukleation unter elektronenmikroskopischer Beobachtung	11
3.1.1. Environmental scanning electron microscopy (ESEM))	11
3.1.2. Ziel des Versuchs	12
3.1.3. Versuchsaufbau	12
3.1.4. Wahl des Probensubstrates	17
3.1.5. Probenmaterial und Probenvorbereitung	18
3.1.6. Probenhalter	18
3.1.7. Oberflächenfunktionalisierung	20
3.1.8. Versuchsaufbauten ohne Probenhalter	26
3.1.9. Versuchsdurchführung	27
3.1.10. Messung der Temperaturgradienten	28
3.2. Chemische Charakterisierung von Eiskeimen	31
3.2.1. Ziel des Versuchs	31
3.2.2. Probennahme und Probennahmeort	31
3.2.3. FRIDGE	32
3.2.4. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung	33
3.2.5. Partikelklassifizierung	35
3.2.6. Größenbestimmung	35
4. Ergebnisse und Diskussion	39
4.1. Temperaturgradientenmessung	39
4.2. Eisnukleation unter rasterelektronenmikroskopischer Beobachtung	41
4.2.1. Oberflächenfunktionalisierung, Probenhalter und alternative Versuchsaufbauten	41
4.2.2. Montmorillonit	42
4.2.3. Kaolinit	43
4.2.4. Illit	44
4.3. Deliquescenz-Messungen	45

4.4. Chemische Charakterisierung von Eiskeimen	46
4.4.1. Eiskeimkonzentrationen an der Probennahmestelle	46
4.4.2. Partikelklassen	46
4.4.3. Partikel aus der Klasse sekundär/gealtertes Seesalz als Eiskeime	62
4.4.4. Partikelgruppenanteile	63
4.4.5. Partikelgröße	64
4.4.6. Jahreszeitliche Variabilität	65
Literaturverzeichnis	68
A. Anhänge	81
A.1. Ergebnisse unter Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz	81
A.2. Weitere Ergebnisse	85
A.3. Rohdaten	90
B. Danksagung	93
C. Lebenslauf	95
Erklärung zur Dissertation	96

Tabellenverzeichnis

2.1. Abschätzung der globalen Emission der dominierenden Partikeltypen	7
2.2. Durchschnittliche Anzahlkonzentrationen verschiedener Aerosolfraktionen.	9
3.1. Geräte- und Messparameter.	13
3.2. Summenformeln und Bezugsquellen der verwendeten Substanzen.	18
3.3. Verwendete Substanzen zur Oberflächenmodifizierung.	21
3.4. Temperaturen und Wasserdampfdrücke bei der Temperaturgradientenbestimmung.	30
3.5. Aktivierungsbedingungen für die Eiskeimanalyse in FRIDGE.	32
3.6. Vergleich von angenähertem und graphisch ermitteltem projected area diameter.	37
4.1. Im ESEM bestimmte “deliquescence relative humidity” (DRH).	45
4.2. Vergleich der ermittelten DRH mit Literaturwerten.	46
4.3. Relative und absolute Partikelklassenanteile aller Partikel	65
4.4. Relative und absolute Partikelklassenanteile in den verschiedenen Größenklassen	67
4.5. Relative und absolute Partikelklassenanteile zu den verschiedenen Jahreszeiten	69
A.1. Relative und absolute Partikelklassenanteile aller Partikel einschließlich der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz	81
A.2. Relative und absolute Partikelklassenanteile in den verschiedenen Größenklassen unter Be- rücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz	83
A.3. Relative und absolute Partikelklassenanteile zu den verschiedenen Jahreszeiten unter Be- rücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz	84
A.4. Relative und absolute Partikelklassenanteile in den verschiedenen Trajektorienklassen	87
A.5. Relative und absolute Partikelklassenanteile nach Windrichtung	89
A.6. Anteil der untersuchten Partikel in % an der Gesamtanzahl aktivierter Partikel pro Wafer . . .	90
A.7. Relative und absolute Partikelklassenanteile der Einzelproben	91
A.8. Relative und absolute Partikelklassenanteile der Einzelproben ohne Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz	92



Abbildungsverzeichnis

2.1. Trimodale Massenverteilung kontinentaler Aerosole	5
2.2. Schematische Darstellung der verschiedenen Gefriermodi.	8
2.3. Übersättigungs-Temperatur-Diagramm für verschiedene Substanzen	9
2.4. Schematischer Überblick der Niederschlagsbildung in Mischwolken	10
3.1. Elektronendetektion im ESEM.	12
3.2. Verwendeter Messaufbau	14
3.3. Schaltplan einer Vierleiterschaltung	16
3.4. Probenhalter 1, Querschnitt und Aufsicht.	19
3.5. Probenhalter 2, Querschnitt und Aufsicht.	20
3.6. Kupferchlorid-Kristalle auf der Probenhalteroberfläche.	22
3.7. Allgemeine Reaktionsgleichung am Beispiel Dichlordimethylsilan.	22
3.8. Prinzip der Ausbildung von selbst organisierenden Monolagen	23
3.9. Vereinfachtes Reaktionsschema der 2-zweistufigen Silanisierung mit 2-Mercaptoethanol	25
3.10. PTFE-Ring zur Isolation der Außenseite von Probenhalter 1.	26
3.11. Modifikationen am Peltier-Kühltisch zur Temperaturmessung an der Oberfläche.	26
3.12. Modifikationen am Probenhalter zur Oberflächenminimierung und EDX-Messung.	27
3.13. Eisnukleation an AgI bei -15°C.	29
3.14. Detail des Versuchsaufbaus	31
3.15. Blockdiagramm von FRIDGE	33
3.16. Skizze des Wafers mit eingravierten Markierungen und korrespondierenden Koordinaten.	34
3.17. Schematische Darstellung der Partikelklassifizierung.	36
3.18. Ermittlung des angenäherten projected area diameter d_{pA} aus den Feret-Durchmessern	37
4.1. Vergleich der Temperaturgradienten an verschiedenen Messtagen	40
4.2. Vergleich der Temperaturen am Boden und am Rand des Probenhalters an verschiedenen Messtagen	40
4.3. Einfluss des Druckes auf den Temperaturgradienten	41
4.4. Übersättigungs-Temperatur-Diagramm für Montmorillonit und Mittelwerte der Messwerte im Vergleich mit Literaturwerten	42
4.5. Übersättigungs-Temperatur-Diagramm für Kaolinit und Mittelwerte der Messwerte im Vergleich mit Literaturwerten	43
4.6. Übersättigungs-Temperatur-Diagramm für Illit und Mittelwerte der Messwerte im Vergleich mit Literaturwerten	44
4.7. Zeitreihe der Eiskeimkonzentration am Taunusobservatorium/Kleiner Feldberg	47
4.8. Beispiele für Partikel aus der Klasse sekundär/gealtertes Seesalz	49

4.9. Größenverteilung der Salzpartikel.	49
4.10. Beispiele für Partikel aus der Klasse Metall/Metalloxyde	50
4.11. Größenverteilung der Metall/Metalloxydpartikel.	51
4.12. Beispiele für Partikel aus der Klasse Ruß	52
4.13. Größenverteilung der Rußpartikel.	52
4.14. Beispiele für Partikel aus der Klasse Biologisch	53
4.15. Größenverteilung der biologischen Partikel.	54
4.16. Beispiele für Partikel aus der Klasse kohlenstoffreiche Partikel.	54
4.17. Größenverteilung der kohlenstoffreichen Partikel.	55
4.18. Beispiele für Partikel aus der Klasse aluminiumreiche/alumosilikatische Partikel	56
4.19. Größenverteilung der aluminiumreichen/alumosilikatischen Partikel.	56
4.20. Beispiele für Partikel aus der Klasse Calcium- und Magnesiumcarbonate.	57
4.21. Größenverteilung der Calcium- und Magnesiumcarbonat-Partikel.	58
4.22. Beispiele für Partikel aus der Klasse Calciumsulfat	58
4.23. Größenverteilung der Calciumsulfat-Partikel.	59
4.24. Beispiele für Partikel aus der Klasse Siliziumdioxid.	59
4.25. Größenverteilung der SiO ₂ -Partikel.	60
4.26. Beispiele für Partikel aus der Klasse Mischungen/Andere.	61
4.27. Größenverteilung der gemischten Partikel.	61
4.28. Beispiele für Partikel aus der Klasse der Artefakte	62
4.29. Relative Partikelklassenanteile aller Partikel	64
4.30. Gesamtgrößenverteilung aller Partikel.	66
4.31. Vergleich von B-Spline-interpolierten Größenverteilungen der Hauptkomponenten mit der Gesamtgrößenverteilung	66
4.32. Relative Partikelklassenanteile in den verschiedenen Größenklassen.	68
4.33. Relative Partikelklassenanteile zu den verschiedenen Jahreszeiten	69
A.1. Relative Partikelklassenanteile aller Partikel einschließlich der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz	81
A.2. Gesamtgrößenverteilungen unter Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz.	82
A.3. Relative Partikelklassenanteile in den verschiedenen Größenklassen unter Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz.	82
A.4. Relative Partikelklassenanteile zu den verschiedenen Jahreszeiten unter Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz	84
A.5. Darstellung der einzelnen Trajektoriensektoren.	85
A.6. Relative Partikelklassenanteile in den verschiedenen Trajektorienklassen	86
A.7. Relative Partikelklassenanteile nach Windrichtung	88

1 Zielsetzung

Die Aufgabenstellung vorliegender Arbeit ist in zwei Teile zu gliedern. Beide Teile befassen sich mit der Untersuchung und dem näheren Verständnis von troposphärischen Eiskeimen.

Im ersten Teil soll auf der Basis der Arbeit von ZIMMERMANN et al. (2007) die Methode zur in-situ Beobachtung von Nukleationsereignissen im ESEM an verschiedenen Mineralien optimiert werden. Als Modellsubstanzen sollen hierbei Montmorillonit, Illit und Kaolinit dienen. Hierbei handelt es sich um Substanzen, die auch durch sogenannten long-range Transport, während sogenannter Desert-Dust-Events, als Bestandteil des Aerosols nach Mitteleuropa transportiert werden und denen eine wichtige Rolle bei der Nukleation von Eis unter troposphärischen Bedingungen zugemessen wird. Es soll ein neuer Messaufbau konstruiert werden, mit dem die Messung dieser Modellsubstanzen ermöglicht wird. Dabei sollen die Bedingungen vergleichbar mit denen in der statischen Vakuumdiffusionskammer (*static diffusion chamber*) FRIDGE am Institut für Atmosphäre und Umwelt der Goethe Universität Frankfurt sein. Die Eigenschaften des Messaufbaus soll eingehend charakterisiert werden. Besonderes Augenmerk soll hierbei auf die Genauigkeit der Temperaturmessung sowie die Temperaturverhältnisse in der näheren Umgebung der eigentlichen Probe gerichtet werden. Hierbei stellt das Zusammenspiel von Druck, Temperatur und Erwärmung durch den Elektronenstrahl im Inneren der Probenkammer eines ESEMs eine besondere Herausforderung dar.

Im zweiten Teil soll eine Methode entwickelt werden, um einzelne Aerosolpartikel auf Siliziumwafern chemisch zu charakterisieren, die für die statische Vakuumdiffusionskammer (*static diffusion chamber*) FRIDGE gesammelt, und in FRIDGE bereits gemessen wurden. Die größte Herausforderung hierbei ist die zweifelsfreie Zuordnung der in FRIDGE als Eiskeim identifizierten Partikel im ESEM. Es soll ein Klassifikationsschema erstellt werden, nach welchem die im ESEM gemessenen Partikel eingeteilt werden sollen. Hierbei sollen die durch die rasterlektronenmikroskopische Untersuchung gewonnen Informationen, wie Morphologie und chemische Zusammensetzung, eine Einordnung in natürliche/geogene und anthropogene Quellen ermöglichen. Ein vorrangiges Interesse gilt hierbei den Partikeln geogener Herkunft. Die Rolle dieser Partikel als Eiskeim soll durch die Ergebnisse dieser Arbeit weiter verifiziert werden. Darüber hinaus sollen größen aufgelöste Informationen über die chemische Zusammensetzung des troposphärischen Aerosols gewonnen werden. Außerdem soll auch die jahreszeitliche Variabilität der chemischen Zusammensetzung untersucht werden.



2 Einleitung

Im Folgenden sollen einige allgemeine Konzepte zum Thema Aerosole, Eiskeime und Nukleation erläutert werden.

2.1 Aerosole

Als Aerosol bezeichnet man ein Gemisch (Dispersion) aus festen und flüssigen Schwebeteilchen in einem Gas. Handelt es sich bei diesem Gas um Luft spricht man von atmosphärischem Aerosol. Die dispergierten Schwebeteilchen nennt man Aerosolpartikel. Das atmosphärische Aerosol stellt ein komplexes System dar, dass vielen dynamischen Prozessen unterliegt und dadurch einen großen Einfluss auf Klima und Wetter der Erde ausübt.

Je nach Herkunft der Partikel unterscheidet man zwischen primären und sekundären Aerosolpartikeln. Primäre Partikel entstehen meist durch thermische oder mechanische Prozesse in der Natur, können aber auch anthropogenen Ursprungs sein. Zu den natürlichen Prozessen, die zu ihrer Entstehung führen, zählen dabei die Staubaufwirbelung (z.B. von Wüstenstaub; GOMES et al. (1990), ALFARO et al. (1998)), natürliche Brände (Wald-/Buschbrände aber auch Brandrodung; CRUTZEN und ANDREAE (1990)) und (abgetrocknete) Wassertropfchen (marines Aerosol, Meersalz; FITZGERALD (1991), EBERT et al. (2000), aber auch Vulkanausbrüche (MATHER et al. (2003), BINGEMER et al. (2012)) und Pollen- (DESPRÉS et al. (2007)) bzw. Sporenflug (MADELIN (1994)). Die anthropogenen Quellen sind vor allem Verbrennungsprozesse (Industrie und Energiegewinnung), der Straßenverkehr (Abrieb von Bremsen, Reifen und Straßenbelag sowie Abgase) (SINGH und SALSTEIN (1994)) und die Landwirtschaft (z.B. durch Viehhaltung und Bodenbearbeitung HIRANUMA et al. (2008)). Vor allem in höheren Schichten der Atmosphäre werden Aerosolpartikel auch durch den Luftverkehr (STRÖM und OHLSSON (1998)) und kosmischen Staub eingetragen (SANDFORD und BRADLEY (1989)).

Neben den erwähnten primären Entstehungsprozessen können Partikel auch aus der Gasphase neu gebildet werden (gas to particle conversion (GPC)). In diesen Fällen spricht man von sekundärem Aerosol. Hierbei spielen flüchtige organische Verbindungen eine wesentliche Rolle. Diese können sowohl aus anthropogenen (vor allem SO_2 und NO_x aus Verbrennungsprozessen; CLEMENT und FORD (1999)) als auch aus natürlichen Quellen stammen (Dimethylsulfid (DMS) aus Phytoplankton, H_2S aus Mooren sowie verschiedene Terpene, die vor allem in großen Waldgebieten emittiert werden; ANDREAE und CRUTZEN (1997)). SO_2 , DMS, H_2S und NO_x reagieren dabei zu Sulfat bzw. Nitratpartikeln, Terpene zu sekundärem organischen Aerosol.

Wichtige Kenngrößen des atmosphärischen Aerosols sind seine Konzentration (Partikel pro Volumen) und die Größenverteilung. Aerosolpartikel kommen in einem weiten Größenbereich von wenigen nm bis zu über $100\text{ }\mu\text{m}$ vor. Dabei dominieren kleine Partikel ($< 0,1\text{ }\mu\text{m}$) die Anzahlgrößenverteilung deutlich (BARTH und FLIPPEN (1995), HEINTZENBERG (1989), SCHULZ et al. (1994), ESPOSITO et al. (2004)). Die Massenverteilung dagegen wird vorrangig durch große Partikel ($> 1\text{ }\mu\text{m}$) dominiert (BRAND et al. (1991),

GUANGHUA et al. (1993), TEN BRINK et al. (1997), TUCH et al. (1997)). Tabelle 2.1 zeigt eine Abschätzung der globalen partikulären Emission der dominierenden Partikeltypen. Bezogen auf die Masse besteht der größte Teil an Aerosolen aus Mineralstaubpartikeln (WIACEK und PETER (2009)). Wüstenregionen emittieren zwischen 1100 bis 5000 Teragramm (1,1 - 5 Mio. Tonnen) pro Jahr, und stellen damit die größte Quelle an Aerosolen dar (ENGELSTAEDTER et al. (2006)).

Bei kontinentalen Aerosolen findet man in der Regel eine bi- oder trimodale Verteilung (siehe Abbildung 2.1). Diese Größenverteilung wird gewöhnlich in drei Bereiche unterteilt. Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 100 nm zählen zum Aitkenbereich (oder Nukleationsbereich). Im sogenannten Akkumulationsbereich findet man Partikel im Größenbereich von 0,1 μm - 2 μm . Partikel mit einem Durchmesser von mehr als 2 μm bezeichnet man schließlich als Riesenpartikel. Diese drei Teilbereiche werden zusätzlich durch ihre unterschiedliche troposphärische Lebensdauer (die Verweilzeit in der Atmosphäre) charakterisiert. Aitkenteilchen werden durch ihre relativ schnelle Koagulation aus der Troposphäre entfernt. Riesenpartikel sedimentieren aufgrund ihrer großen Masse sehr schnell und besitzen daher ebenfalls eine relativ kurze Lebensdauer. Die größte Lebensdauer (ca. 1 Woche) besitzen die Partikel des Akkumulationsbereichs, da für diese Partikel kein effektiver Entfernungsmechanismus aus der Atmosphäre existiert (WHITBY (1978)).

Während der Verweilzeit in der Atmosphäre können Aerosolpartikel mehrere hundert bis tausende Kilometer transportiert zu werden (GRIFFIN et al. (2001)). Dabei können die Partikel eine Vielzahl an Veränderungen erfahren. Hierzu zählen beispielsweise die Funktion als Wolkenkondensationskeim oder Eiskeim (z.B. HUDSON (1993) und DEMOTT et al. (2003), siehe Abschnitt 2.2) aber auch die Teilnahme an vielfältigen chemischen Reaktionen. Die Verweilzeit von Aerosolpartikeln in der Atmosphäre ist jedoch zu kurz, um zu einer homogenen Durchmischung der Aerosolkomponenten zu führen. Deshalb kommt es zu einer großen lokalen und temporalen Variabilität der Aerosolzusammensetzung (HOUGHTON et al. (2001), ANDREAE et al. (1986)).

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolen ist ein Forschungsgebiet mit vielen unterschiedlichen Fragestellungen. Um Aerosole geeigneten Analyseverfahren zukommen zu lassen, ist gegebenenfalls eine vorherige Sammlung mit Impaktoren, Filtern oder Abscheidern notwendig. Es existieren jedoch auch *online*-Messverfahren, die die chemische Zusammensetzung ohne vorherige Sammlung bestimmen können.

Als Analysenmethode kommen dabei eine Vielzahl von Verfahren zur Anwendung. So z.B. die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (z.B. PANCRAS et al. (2005)), die Röntgenfluoreszenz (RFA) (z.B. HERNER et al. (2006)), die Laserablation-ICP-MS (z.B. TANAKA et al. (1998)) oder der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse INAA (HELLER-ZEISLER et al. (1999)). Auch die Ionenchromatographie (IC) wird bei der Untersuchung von Aerosolen eingesetzt (NEUSÜSS et al. (2002)). Die IC bietet gegenüber den vorher genannten Methoden den Vorteil, dass in begrenztem Maße auch organische Substanzen oder ionische Bestandteile wie Nitrat, Sulfat und Ammonium, die vor allem bei klimarelevanten Eigenschaften von Aerosolen eine Rolle spielen, untersucht werden können. Eine weitere Methode, auf die bei der Untersuchung von Aerosolen zurückgegriffen wird, ist die Gaschromatographie (GC) (Ho und Yu (2004)). Die Gaschromatographie ist vor allem zur Bestimmung organischer Substanzen, wie beispielsweise polyaromatischer Kohlenwasserstoffe, geeignet, die aufgrund ihrer gesundheitlichen Auswirkungen von besonderem Interesse sind. Die

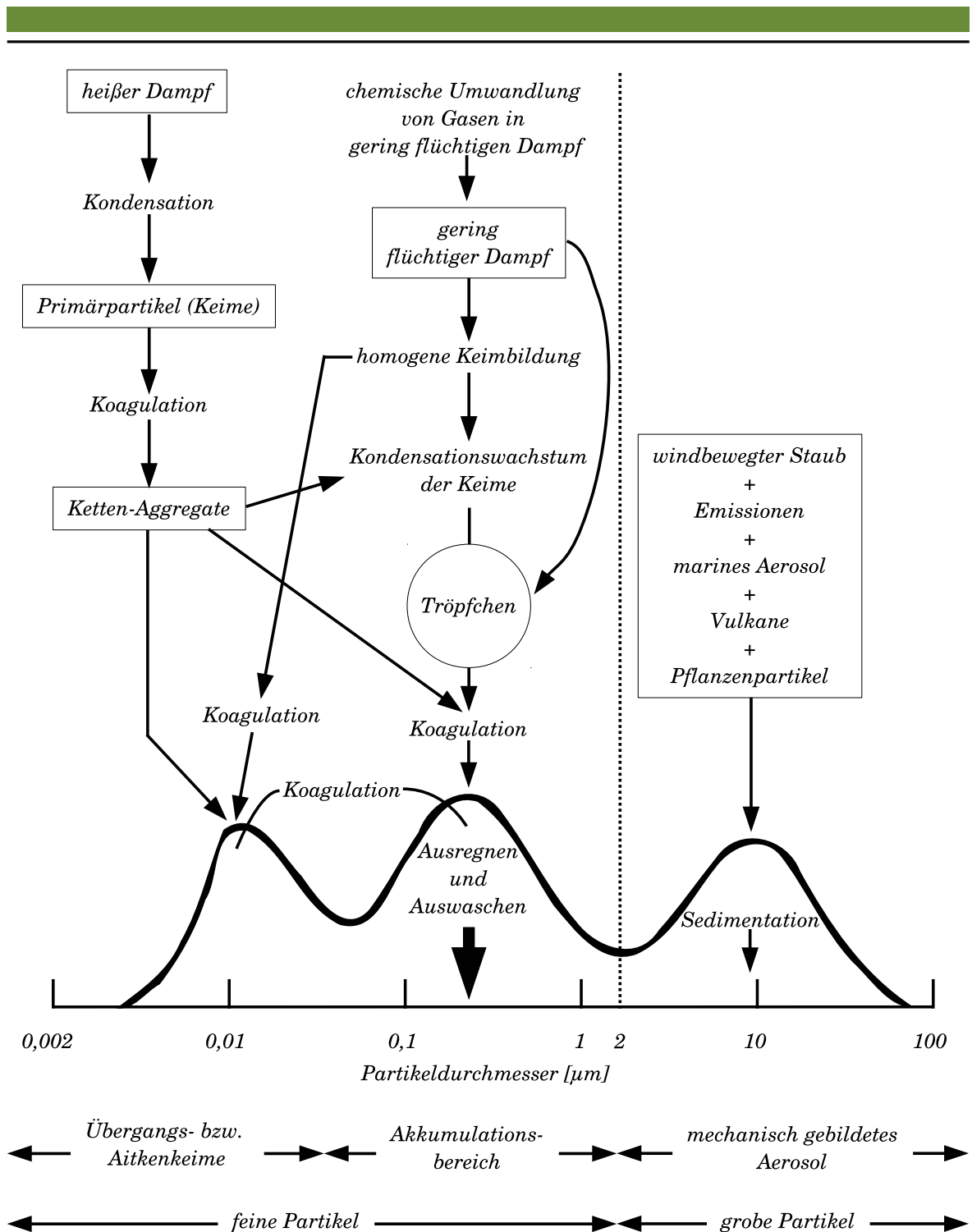


Abbildung 2.1.: Trimodale Massenverteilung kontinentaler Aerosole, sowie die Quellen und vorherrschenden Prozesse, die zur Akkumulation bzw. zum Transfer in die jeweiligen Modi führen (WHITBY (1978)).

vorstehend aufgeführten Methoden haben den Nachteil, dass die Proben einer Vorbereitung (und damit Zerstörung) unterworfen werden müssen und somit nicht zerstörungsfrei arbeiten. Daher gewinnen zunehmend Methoden an Bedeutung, die eine zerstörungsfreie Messung von Aerosolproben ermöglichen. Hier ist vor allem die Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) zu nennen. Die Methode kommt in verschiedenen Varianten zum Einsatz: energiedispersive (EDRFA) (MARCAZZAN et al. (2004)), Synchrotron-RFA (KOUTSENOGHI

et al. (2000)) oder Totalreflexions-RFA (TRFA) (VIKSNA et al. (2004), EBERT et al. (2004)). Darüber hinaus kommen die partikelinduzierte Röntgenemissionsspektrometrie (PIXE) und die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) (GRIME (1998), ALMEIDA et al. (2006)) zur Verwendung. Einen Überblick über die aufgeführten Verfahren gibt McMURRY (2000).

Bei den bisher erwähnten Methoden handelt es sich um sogenannte Bulk-Methoden, die nur eine Aussage über eine Gesamtheit von vielen Partikeln zulassen. Die chemische Bulkzusammensetzung wird jedoch durch die individuelle Zusammensetzung der größeren Partikel dominiert. Die bisher erwähnten Methoden sind darüber hinaus nur in der Lage, den Element-Gehalt zu ermitteln. Zur Charakterisierung einer Aerosolprobe ist der Elementgehalt allein jedoch nicht ausreichend. Zusätzlich werden Informationen über die chemischen Verbindungen (Elementzusammensetzung, Phase, Mischungszustand (intern/extern), Agglomeration, Coating), in denen die Elemente und Ionen vorliegen, zur Größenverteilung, der Morphologie und der Phasenzusammensetzung einzelner Partikel benötigt.

Die erforderlichen Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung und die Größe von Partikeln führten zum Einsatz von Methoden der Einzelpartikelcharakterisierung (z.B. NEUSÜSS et al. (2002), EBERT et al. (2002), TRIMBORN et al. (2002)). Vor allem durch elektronenmikroskopische (EM) Methoden lassen sich nahezu alle erforderlichen Parameter zur Charakterisierung atmosphärischer Aerosole ermitteln. Hierzu zählen vor allem die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (MAMANE et al. (1980)). Mit dem Rasterelektronenmikroskop lassen sich Partikel bis zu einer Größe von ca. 10nm untersuchen. Das Transmissionselektronenmikroskop liegt in dieser Hinsicht etwa eine Größenordnung darunter. Eine weitere, verwandte Methode zur Einzelpartikelcharakterisierung ist die Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA), die sich besonders zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung eignet (HOORNAERT et al. (2000), VAN MALDEREN et al. (1996a), VAN MALDEREN et al. (1996b)). Besonders verbreitet sind die rasterelektronenmikroskopischen Methoden in Verbindung mit EDX bei der Einzelpartikelcharakterisierung (YUE et al. (2006), MORENO et al. (2003), FURUTA et al. (2005) und LORENZO et al. (2006)). Im Vordergrund steht hier neben der Charakterisierung des Aerosols die Ermittlung der Quellen (source apportionment, anthropogen/natürlich). Beim Einsatz von analytischen Bulk-Methoden behilft man sich mit der Auswertung durch mathematisch aufwendige stochastische Berechnungen, wie beispielsweise der Hauptkomponenten-Analyse und verwandter Verfahren der multivariaten Statistik (HOPKE (1991)).

Tabelle 2.1.: Abschätzung der globalen Emission der dominierenden Partikeltypen aus ANDREAE (1995); grob entspricht der Fraktion $>2 \mu\text{m}$ und fein der Fraktion $<2 \mu\text{m}$.

QUELLE	Abschätzung Fluss [Tg/Jahr]			
	Minimum	Maximum	Beste	Partikelgröße
NATÜRLICH				
<i>Primär</i>				
Bodenstaub	1000	3000	1500	meist grob
Seesalz	1000	10000	1300	grob
Vulkanstaub	4	10000	33	grob
biologisches Material	26	80	50	grob
<i>Sekundär</i>				
Sulfate aus biogenen Gasen	80	150	90	fein
Sulfate aus vulkanischem SO_2	5	60	12	fein
biogene VOC	40	200	55	fein
Nitrate aus NO_x	15	50	22	fein und grob
GESAMT NATÜRLICH	2200	23500	3060	
ANTHROPOGEN				
<i>Primär</i>				
Industriestäube	40	130	100	fein und grob
Ruß	5	20	20	meist fein
<i>Sekundär</i>				
Sulfate aus SO_2	170	250	140	fein
Biomasseverbrennung	60	150	80	fein
Nitrate aus NO_x	25	65	36	meist grob
anthropogene VOC	5	25	10	fein
GESAMT ANTHROPOGEN	300	650	390	
GESAMT	2500	24000	3450	

2.2 Aerosole als *Cloud Condensation Nuclei* (CCN) und *Ice Nuclei* (IN)

Aerosolpartikel sind maßgeblich an der Entstehung von Wolken beteiligt. Bei relativen Luftfeuchtigkeiten um 100% und Temperaturen oberhalb des Gefrierpunktes dienen Aerosolpartikel der Kondensation von Wasserdampf und wachsen dabei zu Tröpfchen heran, die zur Bildung von "warmen" Wolken führen (ROELOFS und JONGEN (2004)). Man spricht daher in diesem Zusammenhang auch von "*Cloud Condensation Nuclei* (CCN)" (Wolkenkondensationskeimen). Sind lösliche Bestandteile in Aerosolpartikeln enthalten, können derartige Tröpfchen auch unterhalb einer relativen Luftfeuchte von 100% an Aerosolpartikeln heranwachsen. Sind Aerosolpartikel an der Kondensation von Wolkentröpfchen beteiligt, spricht man von heterogener Nukleation.

Bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes kommt es zur Ausbildung von Mischwolken (sie bestehen aus Tröpfchen und Eiskristallen, 0°C bis -38°C) (TWOHY et al. (1997), KOROLEV et al. (2003)) und Eiswolken (sie bestehen ausschließlich aus Eiskristallen, $< -38^\circ\text{C}$) (PRUPPACHER et al. (1998), CANTRELL und HEYMSFIELD (2005)). Eiskristalle entstehen hierbei durch heterogene Nukleation aber auch durch homogene Nukleation. Die homogene Nukleation unterscheidet sich dabei von der heterogenen Nukleation durch das Fehlen eines Kondensationskeims. Für das Gefrieren eines Wassertropfens ohne das Vorhandensein eines Kondensationskeims sind jedoch viel niedrigere Temperaturen ($< -38^\circ\text{C}$) notwendig. Für die Eiskristallisation oberhalb dieser Temperatur bedarf es der Interaktion mit einem geeigneten Aerosolpartikel. Dazu

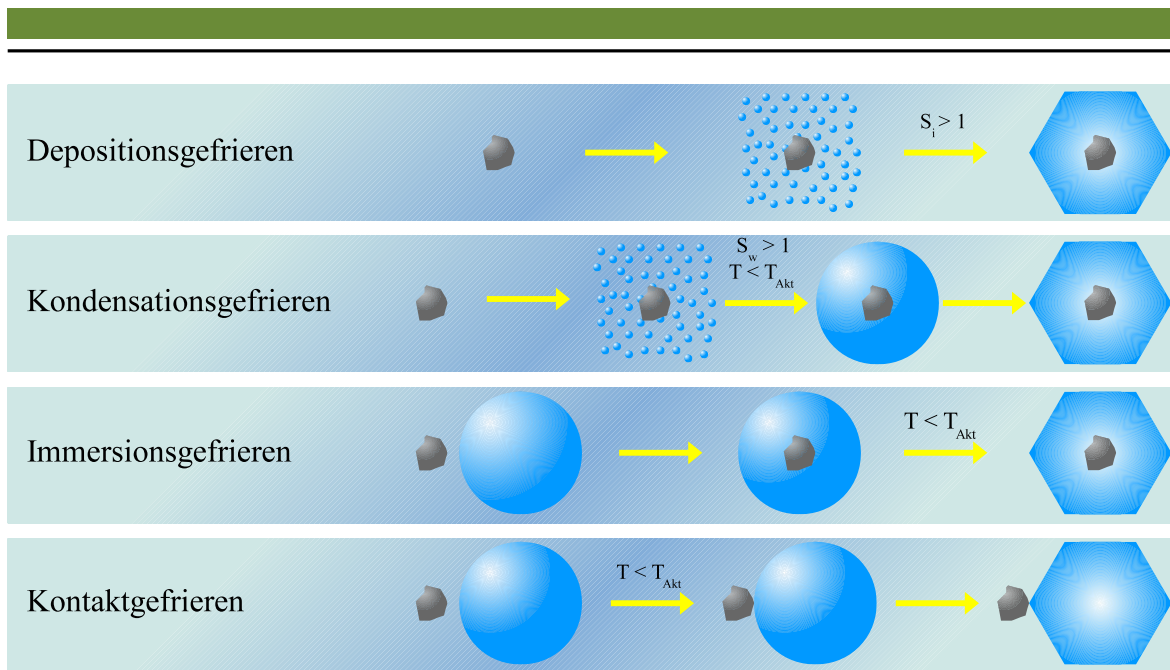


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der verschiedenen Gefriermodi.

geeignete Aerosolpartikel nennt man “Ice Nuclei” (IN) (Eiskeime). Ob ein Partikel geeignet ist oder nicht hängt von Bedingungen wie Größe, Löslichkeit und Oberflächenbeschaffenheit ab. So wird davon ausgegangen, dass eine dem Eis ähnliche Kristallstruktur (Epitaxie) für die Nukleation vorteilhaft ist (VALI (1996)).

Es existieren vier prinzipielle Prozesse, in denen ein Aerosolpartikel als Eiskeim wirken kann. In Abbildung 2.2 sind diese sogenannten Modi schematisch dargestellt. Man unterscheidet zwischen:

- **Depositionsgefrieren:** Übersättigter (in Bezug auf Eis, $S_i > 1$) Wasserdampf desublimiert unterhalb des Gefrierpunkts direkt an der Oberfläche des Aerosolpartikels unter Bildung eines Eiskristalls.
- **Kondensationsgefrieren:** Im Bezug auf Wasser gesättigter Wasserdampf ($S_w > 1$) kondensiert unterhalb des Gefrierpunktes zunächst, um dann bei hinreichender niedriger Aktivierungstemperatur ($T < T_{Akt}$) spontan unter Bildung eines Eiskristalls zu gefrieren.
- **Immersionsgefrieren:** Ein bereits in einem Wassertropfen vorliegender (z.B. durch vorherige Funktion als CCN) Aerosolpartikel wirkt beim Unterschreiten der geeigneten Aktivierungstemperatur ($T < T_{Akt}$) als Eiskeim.

und

- **Kontaktgefrieren:** Ein unterkühltes Wassertropfen gefriert durch Kollision seiner Oberfläche mit einem Aerosolpartikel. Dabei kann das Partikel von außen oder aber von innen mit der Oberfläche des Tropfen kollidieren.

Dabei können die Anzahlkonzentrationen für die verschiedenen Modi unterschiedlich sein. Die im Abschnitt 4.4 besprochenen, mit der statischen Vakuumdiffusionskammer “FRIDGE” erhaltenen Eiskeimkonzentrationen, beziehen sich bedingt durch das Messverfahren auf das Depositionsgefrieren und bei Feuchten

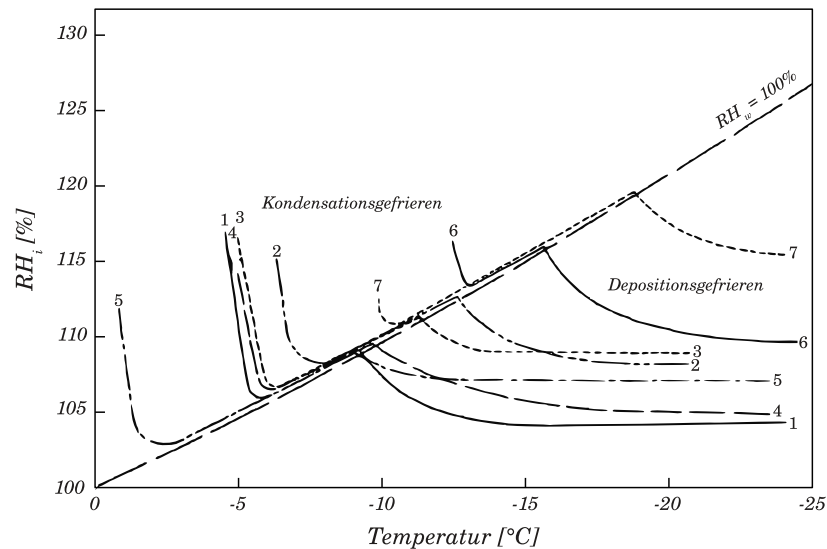


Abbildung 2.3.: Übersättigungs-Temperatur-Diagramm für verschiedene Substanzen; Aktivierung der Eiskeime oberhalb $RH_i = 100\%$ (Kondensationsgefrieren); 1: AgI , 2: PbI , 3: 1,5-Dihydroxynaphtalen, 4: Phloroglucin, 5: Metaldehyd, 6: Bodenprobe, 7: Kaolinit (aus SCHALLER und FUKUTA (1979)).

Tabelle 2.2.: Durchschnittliche Anzahlkonzentrationen verschiedener Aerosolfractionen.

Aerosolfraction	durchschnittliche Anzahlkonzentration	Anteil am Gesamtaerosol
Eiskeime (IN)	bis zu 100 L^{-1}	ca. 0,001%
Wolkenkondensationskeime (CCN)	bis zu mehreren 100 cm^{-3}	ca. 1%
Gesamtaerosol	bis zu mehreren 10000 cm^{-3}	100%

um $RH = 100\%$ auch auf das Kondensationsgefrieren. Im Falle des Vorhandenseins von intern gemischten Partikeln mit hygroskopischen Anteilen, nach Deliqueszenz (siehe EBERT et al. (2002)) kann auch Immersionsgefrieren in FRIDGE auftreten. Kontaktgefrieren findet in einer statischen Messkammer nicht statt.

Bei den relativen Luftfeuchtigkeiten ($RH = \text{relative humidity}$) unterscheidet man unterhalb des Gefrierpunktes zwischen der Sättigung gegenüber einer Wasseroberfläche ($S_w > 1; RH_w > 100\%$) und der Sättigung gegenüber einer Eisoberfläche ($S_i > 1; RH_i > 100\%$). Eine Luftmasse kann Übersättigung gegenüber Eis erreichen, ohne dabei die Sättigung gegenüber Wasser zu überschreiten. Abbildung 2.3 zeigt Ergebnisse von SCHALLER und FUKUTA (1979), die diesen Zusammenhang verdeutlichen. Verschiedene Testaerosole wurden in einer “Thermal-Diffusion-Kammer” definierten Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten ausgesetzt und auf diese Weise Eisknukleation unterhalb und oberhalb der Wassersättigung untersucht.

Eiskeime machen nur einen sehr kleinen Teil der gesamten Aerosolpartikel aus. Tabelle 2.2 (aus KLEIN (2011)) enthält typische Anzahlkonzentrationen von Eiskeimen im Vergleich mit Wolkenkondensationskeimen und dem Gesamtaerosol.

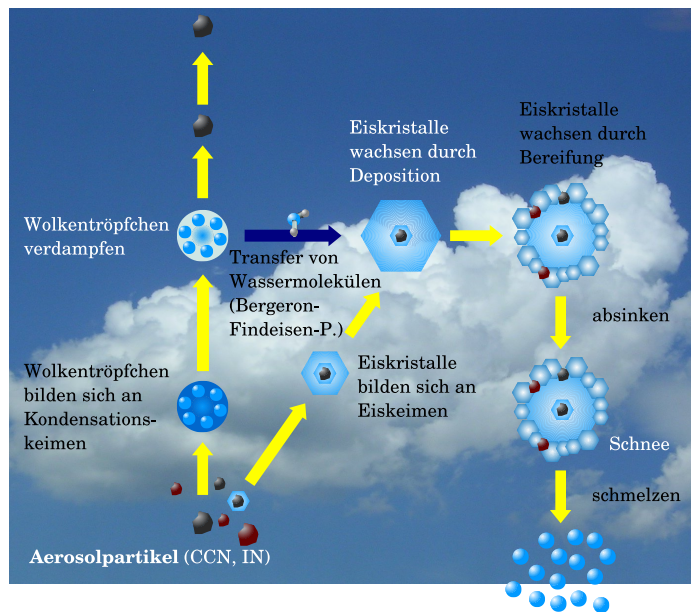


Abbildung 2.4.: Schematischer Überblick der Niederschlagsbildung in Mischwolken (bearbeitet, aus CURTIUS und BINGEMER (2008)).

2.3 Niederschlagsbildung

Eiskeime sind vorrangig an der Entstehung von Regen bzw. Schnee beteiligt. In diesem Zusammenhang sind die sogenannten Mischphasenwolken wichtig, in denen sich sowohl unterkühlte Eistropfen als auch kleine Eiskristalle befinden. Da die Wassermoleküle in Eis stärker gebunden sind als in Wasser, ist der Gleichgewichtsdampfdruck über Eis geringer als über unterkühltem Wasser. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Wassertropfen und Eiskristallen kann sich daher kein Gleichgewicht des Dampfdruckes einstellen. Daher verdampft das Wasser der unterkühlten Tropfen kontinuierlich und lagert sich an den Eiskristallen an.

Im Temperaturbereich von -38°C bis 0°C , in dem Mischphasenwolken vorliegen, entstehen Eiskristalle zunächst (primäre Eisbildung) durch heterogene Nukleation. Durch Anlagerung von Wassermolekülen wachsen diese zunächst sehr kleinen Eiskristalle auf etwa $50\text{ }\mu\text{m}$ an (Bergeron-Findeisen-Prozess (BERGERON (1935))). Anschließend erfahren diese Partikel weiteres Wachstum durch Kollision mit weiteren Eispartikeln, die an den ursprünglichen Eisartikeln festfrieren (Bereifung). Auf diese Weise können die Eiskristalle eine Masse erreichen, die ein Ausfallen aus der Wolke ermöglicht. Dies kann in Form von Hagel, Schnee oder Regen geschehen. Regen entsteht, wenn der ausfallende Eiskristall in wärmeren Luftschichten wieder schmilzt. Ein zum Ausfallen ausreichendes Anwachsen ist dabei nur über die Eisphase möglich. Abbildung 2.4 zeigt die Niederschlagsbildung in Mischwolken schematisch.

Die Anzahl der Eiskristalle kann sich durch sekundäre Prozesse in der Atmosphäre erhöhen. Hier ist vor allem der Hallett-Mossop-Prozess zu nennen (HALLETT und MOSSOP (1974)), der sowohl die Bereifung als auch das Zerschneiden von Eispartikeln ("splintering", z.B. durch Kollision mit weiteren Eispartikeln) beschreibt. Durch das Zersplittern von Eispartikeln stehen quasi perfekte Eiskeime zur Verfügung, da hier die größtmögliche Ähnlichkeit der Kristallstrukturen vorliegt (Epitaxie).

3 Experimenteller Teil

3.1 Eisnukleation unter elektronenmikroskopischer Beobachtung

3.1.1 Environmental scanning electron microscopy (ESEM))

Die *Environmental Scanning Electron Microscopy* (ESEM) - oder zu deutsch auch *Prozessrasterelektronenmikroskopie* - ist eine vergleichsweise junge Variante der Rasterelektronenmikroskopie (SEM). Anders als bei der herkömmlichen Rasterelektronenmikroskopie, die auf das Arbeiten im Hochvakuum ($p < 1 \times 10^{-4}$ mbar) limitiert ist, befindet sich im ESEM um die Probe ein Gas mit einem Druck zwischen 0,1 - 40 mbar. Als Gase können prinzipiell alle nicht korrosiven und nicht brennbaren Gase zum Einsatz kommen. Es werden allerdings in erster Linie Stickstoff, Luft und Wasserdampf verwendet. Das Arbeiten in einem ESEM bietet eine Reihe von Vorteilen und Möglichkeiten, die der konventionellen Rasterelektronenmikroskopie vorenthalten bleiben:

- Die Probe muss nicht leitfähig sein. Dadurch entfällt eine etwaige Präparation mit einer leitfähigen Beschichtung. Die Probe bleibt unverändert.
- Es können Proben untersucht werden, die im Hochvakuum nicht stabil wären oder ausgasen würden.
- Bei Einsatz von Wasserdampf und zusätzlicher Regulierung der Temperatur in der Probenkammer können relative Luftfeuchtigkeiten bis hin zur Übersättigung eingestellt werden. Dadurch ist es möglich, Wechselwirkungen der Probe mit Wasserdampf unter elektronenmikroskopischer Beobachtung zu untersuchen (z.B. EBERT et al. (2002)).
- Mit geeignetem Zubehör kann die Probe verschiedenen Temperaturen zwischen -200°C und mehr als 1500°C ausgesetzt werden, so dass Schmelz- und Gefriervorgänge beobachtet werden können (z.B. ZIMMERMANN et al. (2007)).

Das Abtasten mittels Elektronenstrahl in diesem Druckbereich wird möglich, durch den Einsatz eines speziellen Detektors und eines speziell konstruierten Vakuumsystems. In Abbildung 3.1 ist das Prinzip der Sekundärelektronendetektion im ESEM schematisch dargestellt.

Der ESEM-Detektor (*GSED (Gaseous Secondary Electron Detector)*) nutzt das Gas in der Probenkammer zur Verstärkung von Sekundärelektronen. Dabei kollidieren vom primären Elektronenstrahl aus der Probe heraus gelöste, langsame Sekundärelektronen mit den Gasmolekülen und erzeugen weitere Sekundärelektronen in einer sich verstärkenden Kaskade. Die entstandenen Sekundärelektronen werden zum Detektor, der ein positives Potential besitzt, beschleunigt und detektiert. Die bei der Kollision entstehenden positiven Gasmolekülonen wandern zur Probenoberfläche, die durch den Elektronenbeschuss ein negatives Potential aufweist, und neutralisieren deren Ladung. Dieser neutralisierende Effekt erklärt, weshalb die Probe nicht elektrisch leitfähig sein muss. Weitere Details zur Methode der *Environmental Scanning Electron Microscopy*

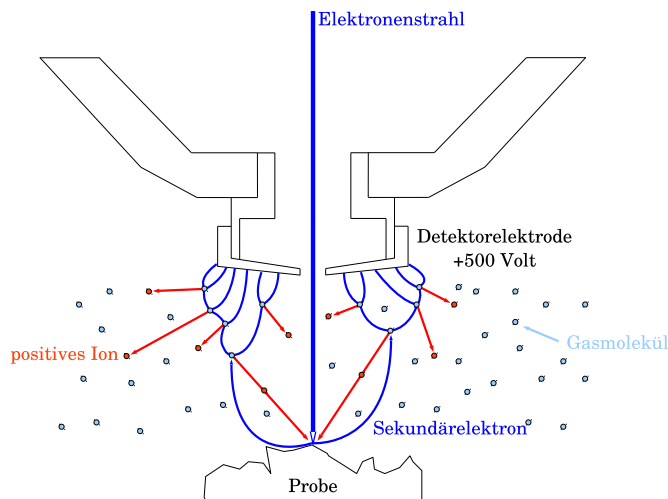


Abbildung 3.1.: Elektronendetektion im ESEM.

finden sich bei DANILATOS (1988), GOLDSTEIN et al. (2003) und STOKES (2008). Neben den speziellen Einsatzmöglichkeiten und Eigenschaften kann ein ESEM auch im Hochvakuumbetrieb als SEM im herkömmlichen Sinne verwendet werden. Details finden sind beispielsweise bei REIMER (1998).

3.1.2 Ziel des Versuchs

Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, Mineralstaubproben im Inneren eines ESEM einer definierten Luftfeuchtigkeit in einem Temperaturbereich von -25°C bis -10°C auszusetzen und durch Nukleation verursachtes Eiswachstum an den Mineralstaubpartikeln zu dokumentieren.

Dazu soll die Probe zunächst auf eine definierte Temperatur gebracht werden. Danach soll durch schrittweise Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes $p_{\text{H}_2\text{O}}$ die relative Luftfeuchtigkeit gegenüber Eis RH_i gesteigert werden. Bei Erreichen von Übersättigung gegenüber Eis tritt Nukleation gefolgt von Eiswachstum an den Partikeln auf. Dieses Vorgehen soll für verschiedene Temperaturen wiederholt werden, um für jede Temperatur einen Wert der Übersättigung gegenüber Eis RH_i , bei dem Nukleation auftritt, zu erhalten. Auf diese Weise sollen für verschiedene Substanzen Übersättigungs-Temperatur-Kurven bestimmt werden.

3.1.3 Versuchsaufbau

In dieser Arbeit wurde ein “FEI Quanta 200 FEG” der Firma FEI (Eindhoven, Niederlande) verwendet. Das verwendete Instrument ermöglicht Arbeiten unter Wasserdampfdrücken von 0,1 mbar bis 40 mbar. Sämtliche Parameter können über einen Steuerungs-Rechner eingestellt und kontrolliert werden. Um chemische Informationen über das Probenmaterial zu erhalten, ist das Gerät mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (EDX) ausgestattet. Dieser Detektor verfügt über ein ultradünnes Fenster, dass auch die Detektion von leichten Elementen, wie Kohlenstoff und Bor erlaubt. Tabelle 3.1 enthält Geräte- und Messparameter des verwendeten Gerätes, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden.

Tabelle 3.1.: Geräte- und Messparameter.

FEI Quanta 200 FEG	
Kathode	Feldemissionskathode (FEG)
Beschleunigungsspannung	max. 30 kV
Strahldurchmesser	bis zu 200 nm (typ. 2,6 nm bei Spot 4; 20 kV)
Arbeitsabstand	variabel (10 mm bei EDX-Messung)
Röntgendetektor EDAX Phoenix	
Arbeitsweise	energiedispersiv
Detektormaterial	Silizium-Lithium
Fenster	SUTW (Super Ultra Thin Window); Beryllium
Analysierbare Elemente	$Z \geq 5$ (Bor)
Spektrale Auflösung	129 eV bei 5,9 keV (Mn K_{α})- Linie

Um die Proben auf eine definierte Temperatur zu bringen, und diese Temperatur mit großer Genauigkeit zu regulieren, wurde ein Messaufbau in der Probenkammer des ESEM platziert, der aus einem Peltier-Element und einem speziellen Probenhalter besteht. Der prinzipielle Aufbau dieser Apparatur ist optionales Zubehör des ESEM und kann von der Firma FEI bezogen werden. Dieser Aufbau wurde jedoch in mehreren Details, die im Folgenden näher erläutert werden, modifiziert.

In Abbildung 3.2 ist der Aufbau der gesamten Messapparatur und Details des Peltier-Kühltisches gezeigt. Mit dem Peltier-Kühltisch kann eine Probe auf Temperaturen von -25°C bis $+40^{\circ}\text{C}$ temperiert werden. Der von der Firma FEI angebotene Peltier-Kühltisch ist wie folgt aufgebaut:

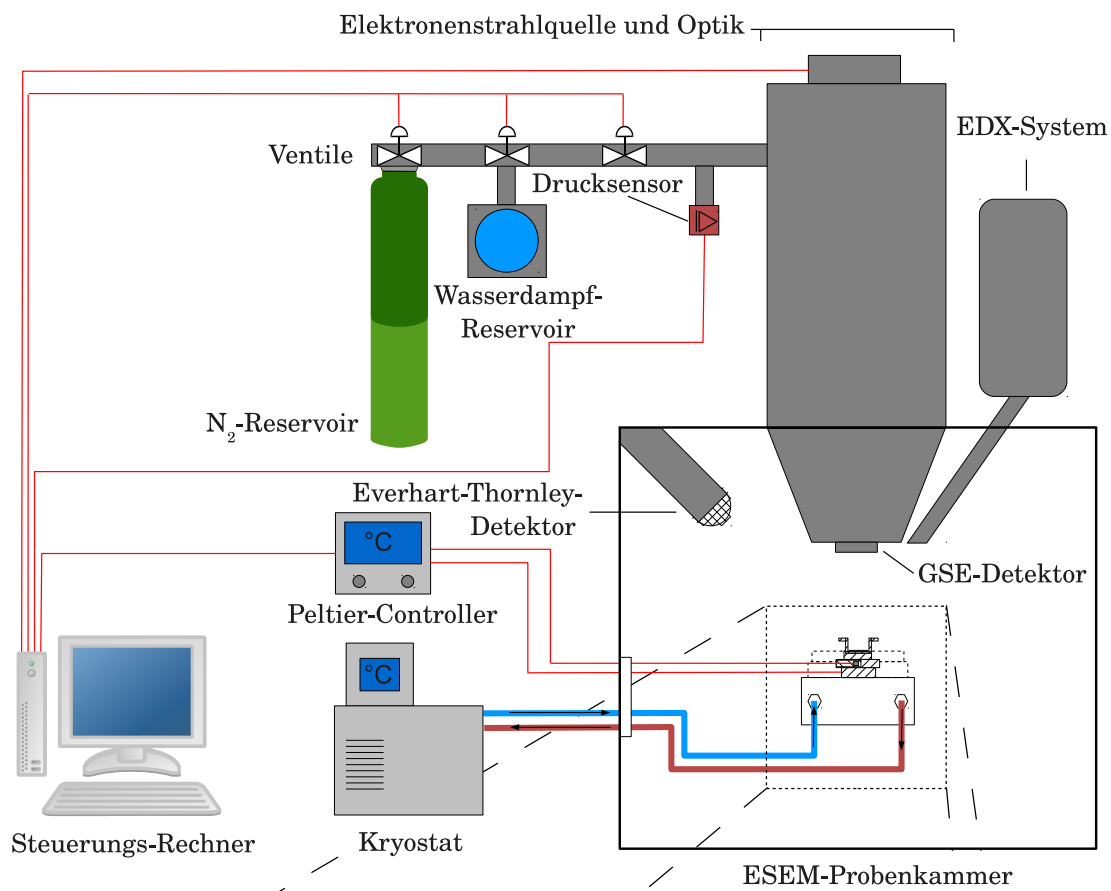
- ein aus Edelstahl gefertigter Kühlblock, der von einer extern gekühlten Glykol-Wasser-Mischung durchflossen ist;
- darauf liegend, durch Wärmeleitpaste vermittelt, ein ca. 15×15 mm großes Peltier-Element
- darauf, wiederum durch Wärmeleitpaste kontaktiert, ein aus vernickeltem Messing gearbeitetes Verbindungsstück.
- Ein Pt100-Temperatursensor steckt in einer Bohrung innerhalb dieses Verbindungsstücks, ebenfalls eingebettet in Wärmeleitpaste.
- Die Oberseite des Verbindungsstücks ist so gearbeitet, dass eine Probe entweder direkt aufgebracht oder ein Probenhalter aufgesteckt werden kann.
- Peltier-Element und Verbindungsstück samt Pt100-Temperatursensor werden durch eine Kunststoff-Verkleidung auf dem Kühlblock zusammen gehalten, die auch die benötigten Kabel für den Pt100-Temperatursensor und das Peltier-Element fixiert.

Die Steuerung des Kühltisches und die Ermittlung und Einstellung der Temperatur erfolgt über ein extern aufgestellten PID-Regler. Mit diesem Controller ist es möglich, die Temperatur auf ca. $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ genau zu regulieren. Die Temperatur wird dabei über den ohmschen Widerstand des Pt100-Temperatursensors gemessen und nach Gleichung 3.1 und Gleichung 3.2 in Temperaturwerte umgerechnet:

- für den Bereich $-200^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}$

$$R_t = R_0 + (1 + At + Bt^2) \quad (3.1)$$

a)



b)

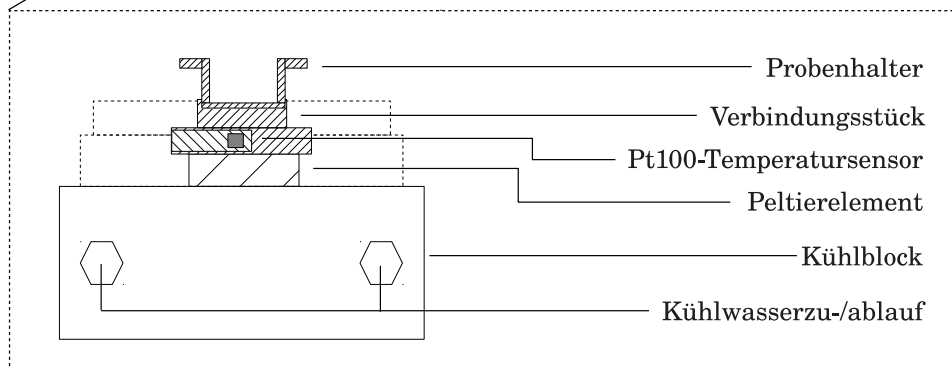


Abbildung 3.2.: Verwendeter Messaufbau:

a) Gesamter Messaufbau mit peripheren Geräten.

b) Detailvergrößerung des PeltierKühltesches samt Probenhalter 1.

- für den Bereich 0°C - 850°C

$$R_t = R_0 + (1 + At + Bt^2 + C(t - 100^\circ\text{C})t^3) \quad (3.2)$$

mit

$$A = 3,9083 \times 10^{-3}^\circ\text{C}^{-1}; B = -5,775 \times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-2}; C = -4,183 \times 10^{-12}^\circ\text{C}^{-4}$$

Bei dem von der Firma FEI angebotenen Peltier-Kühltisch ist der Pt100-Tempersensor an den PID-Regler mit zwei elektrischen Leitern in sogenannter Zweileiterschaltung, angeschlossen. Wird ein ohmscher Widerstand mit einer Zweileiterschaltung gemessen, wird das Messergebnis durch Leitungs- und Kontaktwiderstände verfälscht. Beim eingesetzten Pt100-Tempersensor wirken sich schon sehr kleine Änderungen des Widerstandes auf den daraus errechneten Temperaturwert aus. Die Temperatur geht in die Berechnung der relativen Luftfeuchtigkeit über Eis RH_i in den Gleichungen 3.3 bzw. 3.4 ein.

$$RH_i = \frac{p_{H_2O}}{p_{si}} \quad (3.3)$$

mit p_{H_2O} , dem Wasserdampfpartialdruck im ESEM und

$$p_{si} = 6,1115 \exp\left(22,452 \times \frac{t}{t + 272,55}\right), \quad (3.4)$$

dem Gleichgewichtsdampfdruck von Wasserdampf über Eis. Gleichung 3.4 ist die Arden-Buck-Formel und liefert für jede Temperatur den entsprechenden Gleichgewichtsdampfdruck (BUCK (1981)).

Aus Gleichung 3.1 folgt beispielsweise, dass bei -20°C bereits eine Abweichung von +/- 0,04 Ω zu einer Temperaturabweichung von +/- 0,1°C führt. Berücksichtigt man zusätzlich, dass bei handelsüblichen Pt100-Tempersensoren je nach Genauigkeitsklasse Toleranzen von bis zu 0,4°C (Klasse B, bei -20°C) zulässig sind, und die Regelgenauigkeit des PID-Reglers von FEI bei 0,1°C liegt, muss bei der Temperaturmessung von einem erheblichen Fehler ausgegangen werden. Diese Abweichungen fallen umso mehr ins Gewicht, je tiefer die Temperatur liegt, bei der gearbeitet werden soll. Daher wurde die Messanordnung in entscheidenden Punkten modifiziert:

- größeres und leistungsstärkeres Peltier-Element
- speziell gefertigter hochgenauer PID- Regler als Ersatz für den ursprünglichen Regler
- hochwertiger Pt100-Tempersensor (Klasse $\frac{1}{3}$ B), angeschlossen in 4-Leitertechnik

Diese Modifikationen bieten mehrere Vorteile gegenüber dem alten Aufbau:

Das leistungsstarke Peltier-Element ist in der Lage, Temperaturabweichungen, die durch eventuelle Kondensation von Wasser auf dem Probenhalter hervorgerufen werden können, schneller auszugleichen. Der

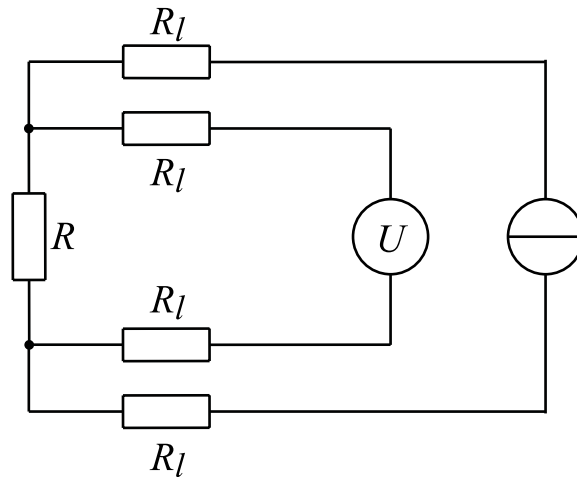


Abbildung 3.3.: Schaltplan einer Vierleiterschaltung. Leitungswiderstände R_l . Messwiderstand R .

speziell nach Vorgaben hergestellte PID-Regler ist in der Lage, die eingestellte Temperatur mit einer maximalen Abweichung von nur $0,05^\circ\text{C}$ zu halten. Durch die Wahl eines Pt100-Temperatursensors der Klasse $\frac{1}{3}\text{B}$ kann die Temperatur viel präziser als mit dem vorher eingebauten Sensor ermittelt werden. Verbessert wird die Temperaturmessung darüber hinaus noch durch Anwendung der Vierleiter-Technik für den Anschluss des Pt100-Temperatursensors. In Abbildung 3.3 ist die Vierleiter-Schaltung schematisch dargestellt.

Bei der Vierleitermessung kommen getrennte Leitungspaare für den Speisestrom des Sensors und die Messung des Spannungsabfalls am Sensor zum Einsatz. In den Fühlerleitungen zur Spannungsmessung fließt dabei ein vernachlässigbar kleiner Messstrom. Dadurch wird das Messergebnis durch den Leitungswiderstand kaum beeinflusst. Die Länge der Anschlussleitung darf bei Verwendung der Vierleiterschaltung sehr groß sein und es dürfen Adern unterschiedlichen Querschnitts verwendet werden. Die Schaltung ist unempfindlich gegenüber Kontaktwiderständen in den Steckverbindungen. Da im beschriebenen Messaufbau relativ lange Leitungen und Steckverbindungen verwendet werden, die über dies häufig an- und abgesteckt werden müssen, bietet die Vierleiterschaltung die Möglichkeit, etwaige Verfälschungen des Widerstandes und damit der Temperaturmessung zu korrigieren.

3.1.4 Wahl des Probensubstrates

Für die rasterelektronenmikroskopische Beobachtung von Partikeln ist eine möglichst ebene und glatte Oberfläche des Probensubstrates erforderlich, um auch Details der Partikel abbilden zu können. Weiterhin sollte das Substrat idealerweise elektrisch leitend sein und eine niedrige mittlere Ordnungszahl aufweisen. Da der Elektronenstrahl bei der Mikroanalyse die Partikel durchdringt und auch einen Teil des Probensubstrates anregt, enthält das Spektrum der Probe immer auch Informationen des Substrates, welche die Informationen des Analyten überdecken können. Damit das Substrat die Analyse der Probe möglichst nicht stört, werden in der Regel Materialien verwendet, die in der Probe nicht enthalten sind, oder deren Signal das Signal des Analyten nicht überlagert.

Meistens fällt die Wahl auf Materialien mit kleiner mittlerer Ordnungszahl, wie (Glas-) Kohlenstoff ($Z=6$, (EBERT et al. (2004), VESTER et al. (2007))) oder Beryllium ($Z=4$, (VESTER et al. (2007))). Da Kohlenstoff ein häufig anzutreffendes Element in Aerosolpartikeln ist, und Beryllium aufgrund seines hohen Preises und seiner Toxizität nicht immer ideal als Substrat sind, kommen in jüngster Zeit auch polierte Bor-Oberflächen zum Einsatz ($Z=5$, (CHOËL et al. (2005), HERRMANN (2009))).

Für Eisnukleationsexperimente im ESEM sind die angesprochenen Substrate ungeeignet, da die Bildung von Eiskristall-Clustern auf der Substratoberfläche unterbunden werden muss. Nukleation soll ausschließlich an den Partikeln auftreten. Silizium ist ein Material, dass diese Eigenschaft bietet (z.B. KLEIN et al. (2010a)). Silizium ist in Form von Wafern unterschiedlicher Größe erhältlich. Es ist vergleichsweise preiswert, besitzt eine sehr glatte Oberfläche und ist zudem elektrisch leitfähig. Gegen Silizium spricht jedoch, dass Mineralstaubpartikel, die in dieser Studie den Schwerpunkt darstellen, fast immer Silizium enthalten. Die einzigartige Eigenschaft von Silizium-Wafern, kein Eis auf ihrer Oberfläche zu bilden, stellt jedoch ein Alleinstellungsmerkmal dieses Substrates dar, das zur Zeit keine Alternativen bietet. Der Einfluss des Siliziumsubstrates wird im Kapitel 4 näher erörtert.

3.1.5 Probenmaterial und Probenvorbereitung

Tabelle 3.2 enthält die verwendeten Probensubstanzen und deren chemischen Summenformeln und Bezugsquellen. Die Substanzen wurden in einem Achatmörser möglichst fein zerrieben, um eine möglichst kleine Korngröße zu erreichen. Anschließend wurde eine sehr kleine Menge der Substanz mit einem Mikrospatel in die Mitte eines 5×5 mm großen Siliziumwafers aufgetragen. Diese Menge wurde zusätzlich mit dem Spatel vorsichtig verteilt, um eine gleichmäßige Bedeckung der Probe auf dem Wafer zu gewährleisten. Der Wafer wurde anschließend mit einer Pinzette in den Probenhalter gelegt. Da die Silizium-Wafer von Werk aus mit einem Lack vor Beschädigung und Verunreinigung geschützt werden, musste dieser Lack vor dem Auftragen der Proben mit einem in Aceton getränkten Präzisionswischtuch gereinigt werden.

Tabelle 3.2.: Summenformeln und Bezugsquellen der verwendeten Substanzen.

Silberiodit p.a.	
Summenformel	<i>AgI</i>
Hersteller	Merck KGaA, Darmstadt
Na-Montmorillonit SWy-2¹	
Summenformel	$(Ca_{0,12}Na_{0,32}K_{0,5})[Al_{3,01}Fe(III)_{0,41}Mn_{0,1}Mg_{0,54}Ti_{0,2}]-[Si_{7,98}Al_{0,02}]O_{20}(OH)_4$
Herkunft	Newcastle Formation, (kreidezeitlich) County of Cook, Wyoming USA
Hersteller	The Clay Minerals Society (CMS)
Kaolin KGa-1 (KGa-1b), (low-defect)¹	
Summenformel	$(Mg_{0,02}Ca_{0,01}Na_{0,01}K_{0,01})[Al_{3,86}Fe(III)_{0,02}Ti_{0,11}]-[Si_{3,83}Al_{0,17}]O_{10}(OH)_8$
Herkunft	vll. Tuscaloosa Formation (Stratigraphie unklar), Washington USA
Hersteller	The Clay Minerals Society (CMS)
Illit IMt-1¹	
Summenformel	$(Mg_{0,09}Ca_{0,06}K_{1,37})[Al_{2,69}Fe(III)_{0,76}Fe(II)_{0,06}Mg_{0,43}Ti_{0,06}]-[Si_{6,77}Al_{1,23}]O_{20}(OH)_4$
Herkunft	Silver Hill, Montana USA
Hersteller	The Clay Minerals Society (CMS)

¹ sämtliche Daten aus den Auxiliary Materials zu ZIMMERMANN et al. (2008), Text S1, unter <http://www.agu.org/journals/jd/jd0823/2008JD010655/>.

3.1.6 Probenhalter

Bei der Versuchsführung wird davon ausgegangen, dass sich im Übergangsbereich von Wafer und dem umgebenden Gasvolumen nach einer Equilibrierungszeit eine Grenzschicht im thermischen Gleichgewicht ausbildet. In dieser Grenzschicht befindet sich die eigentliche Probe. Erste Versuche zeigten schnell, dass keine Nukleationsereignisse an der Probe beobachtet werden konnten, wenn man einen Wafer samt Pro-

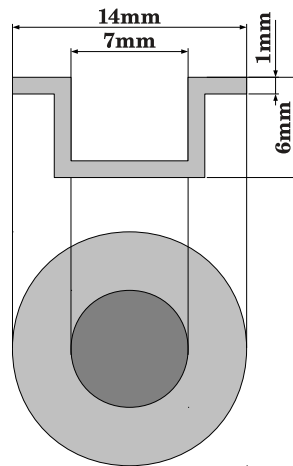


Abbildung 3.4.: Probenhalter 1, Querschnitt und Aufsicht.

be lediglich auf dem Verbindungsstück des Peltierkühltes platziert. Die Probe erfährt auf diese Weise anscheinend keine ausreichende Kühlung. Folgende Gründe kommen dafür in Betracht:

- Die Grenzschicht ist nicht mächtig genug, die Probe befindet sich außerhalb der Grenzschicht;
- es herrscht ein starker Temperaturgradient zwischen Waferoberfläche und umgebenden Gasvolumen;
- die Temperatur der Grenzschicht wird durch den Elektronenstrahl erhöht;
- durch lokale Abkühlung des Gasvolumens an der Oberfläche des Verbindungsstücks entsteht Konvektion, die das Ausbilden einer Grenzschicht beeinträchtigt.

In ZIMMERMANN et al. (2007) ist ein Probenhalter (3.4) beschrieben, mit dem es gelang, an verschiedenen Proben Eiswachstum im ESEM zu beobachten. Das Funktionsprinzip des Probenhalters ist nicht eindeutig erklärbar. Vermutet wird, dass der topfförmige Probenhalter ein größeres Gasvolumen, welches die Probe umgibt, kühlt. Die Kühlleistung des Peltier-Elementes wird dabei effizienter ausgenutzt. Dadurch wird die Grenzschicht, in der sich die Probe befindet, signifikant vergrößert, und Temperaturgradienten zwischen Waferoberfläche und dem umgebenden Gasvolumen werden minimiert. Ausserdem verhindert die Geometrie des Probenhalters ein Abfließen des eingeschlossenen Gasvolumens und damit Konvektion in diesem Bereich.

Ein entscheidender Nachteil des Probenhalters ist, dass sich die Probe nun in einer Vertiefung befindet, die die Messung des Röntgenspektrums erschwert. Der EDX-Detektor befindet sich einem Winkel von 35° zur Probenoberfläche, wenn diese sich bei einem Arbeitsabstand von 10 mm befindet. Die Seitenwände des Probenhalters befinden sich in dieser Geometrie zwischen EDX-Detektor und Probe. Ein weiterer Effekt des Probenhalters, ist ein, relativ zum Betrieb ohne Probenhalter, wesentlich dunkleres Sekundärelektronenbild im. Da Sekundärelektronen durch eine am Detektor anliegende Spannung zum Detektor gesogen werden, ist dieser Effekt nicht durch Abschattung zu erklären. Wahrscheinlich ist eher, dass das Gasvolu-

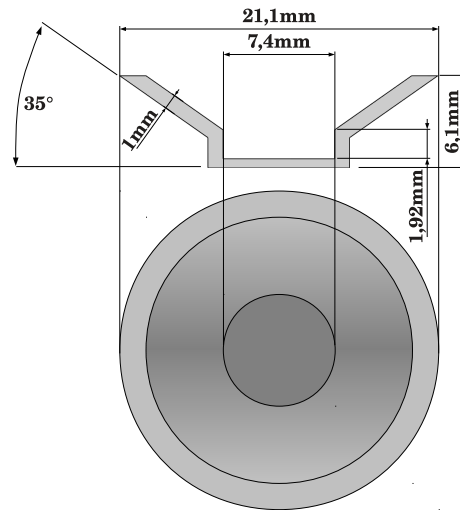


Abbildung 3.5.: Probenhalter 2, Querschnitt und Aufsicht.

men, welches die Probe umgibt, durch den Probenhalter limitiert wird, und dadurch weniger Moleküle zur Signalverstärkung zur Verfügung stehen (siehe Abschnitt 3.1.1).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein 2. Probenhalter entworfen und angefertigt, der auch die EDX-Analyse ermöglicht. Abbildung 3.5 zeigt diesen Probenhalter. Dieser neue Probenhalter orientiert sich am Design des ersten Probenhalter, besitzt gegenüber diesem jedoch um 35° geneigte Seitenwände, die das Ausreten von Röntgenstrahlen ermöglichen. Darüber hinaus wird auch die Detektion von Sekundärelektronen verbessert.

3.1.7 Oberflächenfunktionalisierung

Durch Einführung des Probenhalters wurden zusätzliche Oberflächen in das System eingebracht, die wie die Probe auf Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes gebracht werden. Diese Oberflächen können ebenfalls als Nukleationskeim dienen, und während des Versuchs vereisen. Da durch Eisbildung immer auch latente Wärme frei wird, die dazu führt, dass sich die Temperatur des Versuchsaufbaus signifikant erhöht, stellt dies ein großes Problem bei der Versuchsführung dar. Das genaue Einhalten einer definierten Temperatur ist von größter Relevanz, um die Probe einer definierten relativen Luftfeuchtigkeit aussetzen zu können (siehe Gleichungen 3.3 und 3.4).

Um zu verhindern, dass Eis auf den Oberflächen des Probenhalters aufwächst, wurde eine große Zahl unterschiedlicher Oberflächenmodifikationen am Probenhalter untersucht. Sämtliche Versuche zur Oberflächenmodifikation wurden mit beiden Probenhalterdesigns durchgeführt.

Gemäß der klassischen Nukleationstheorie ist die Energie, die zur Nukleation auf Oberflächen nötig ist, abhängig von der Oberflächenenergie σ , die wiederum abhängig ist vom Kontaktwinkel Θ des Wassers auf dieser Oberfläche. Eine niedrige Oberflächenenergie (hoher Kontaktwinkel) erfordert höhere Übersättigungen für eine Nukleation als eine hohe Oberflächenenergie (geringer Kontaktwinkel). Die Oberflächenenergie kann durch Rauigkeiten und Beschichtungen verändert werden (NA und WEBB (2003)).

Tabelle 3.3.: Verwendete Substanzen zur Oberflächenmodifizierung.

Substanz	Hersteller	Lösungsmittel	Oberflächenmaterial
Dichlordimethylsilan	Sigma	Trichlormethan	Cu
Dichlordimethylsilan	Fluka	Dichlormethan	Cu, CuO, Au, Al
Dimethoxydimethylsilan	Sigma	Methanol	Cu, CuO, Au, Al
2-Mercaptoethanol + Dimethoxydimethylsilan	Sigma	Methanol	Cu, Au
2-Mercaptoethanol + Dichlordimethylsilan	Sigma	Dichlormethan	Cu, Au
Fluka			
Hexadecanthiol	Alfa Aesar	Ethanol	Cu, Au
Silikonlösung	Serva	Isopropanol	Cu
Silikonschliffett	Bayer	-	Cu
Parafinwachs	-	-	Cu
Vaseline	Enzborn	-	Cu
Teflon	Fa. Starnberger	-	Al

Tabelle 3.3 enthält eine Übersicht der Substanzen, die zur Oberflächenmodifikationen verwendet wurden. Sämtliche Substanzen zeichnen sich durch die Bildung einer Oberflächenschicht mit hohem Kontaktwinkel (Hydrophobie) aus.

Silanisierung

ZIMMERMANN et al. (2007) beschreiben die Silanisierung mit Dichlordimethylsilan zur Vermeidung von Eisbildung am Probenhalter. Analog dazu wurde auch in vorliegender Arbeit die Silanisierung zunächst durchgeführt. Dabei kam eine bereits fertig angesetzte Silanisierungslösung aus 2% Dichlordimethylsilan in 1,1,1-Trichlormethan zum Einsatz. Die Silanisierungslösung wurde in einem 50 mL Becherglas vorgelegt und der gereinigte Probenhalter darin für ca. 10 min eingetaucht. Anschließend wurde der Probenhalter auf einem flusenfreien Labortuch getrocknet. Die beschriebene Prozedur wurde jeweils unmittelbar vor jedem Versuch durchgeführt. Die Oberflächenfunktionalisierung mit Dichlordimethylsilan konnte jedoch in den Versuchen nicht überzeugen. Immer wieder musste Eisbildung am Probenhalter festgestellt werden, obwohl es auch Versuche gab, in denen die Oberflächenfunktionalisierung die Bildung von Eis auf dem Probenhalter erfolgreich verhinderte. Die elektronenmikroskopische Untersuchung der mit Dichlordimethylsilan behandelten Oberfläche des Probenhalters zeigte, dass der Probenhalter von Kupferchlorid-Kristallen überzogen war, wie in Abbildung 3.6 zu sehen ist.

Die Silanisierung einer Kupferoberfläche mit Dichlordimethylsilan erscheint unter chemischen Gesichtspunkten betrachtet nicht angebracht. Die verwendete Silanisierungslösung ist auch nur zur Silanisierung von Glasgeräten ausgewiesen. In Abbildung 3.7 ist der allgemeine Mechanismus, der der Reaktion zu Grunde liegt, dargestellt. Dabei reagiert ein Nukleophil (Nu) mit dem Silan in einer nukleophilen Substitution zu einem substituierten Silan $\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} \right)$ und Salzsäure. Die Bildung von Salzsäure während der Reaktion erklärt somit auch die Kupferchlorid-Kristalle auf der Probenhalteroberfläche die durch Reaktion von Salzsäure mit Kupfer entstehen. Da Kupfer kein im Sinne dieser Reaktion geeignetes Nukleophil darstellt, ist nicht anzunehmen, dass eine Reaktion von Kupfer mit dem Silan stattfindet. Dennoch lassen die erfolgreichen Versuche darauf schließen, dass zumindest teilweise ein oberflächenmodifizierender

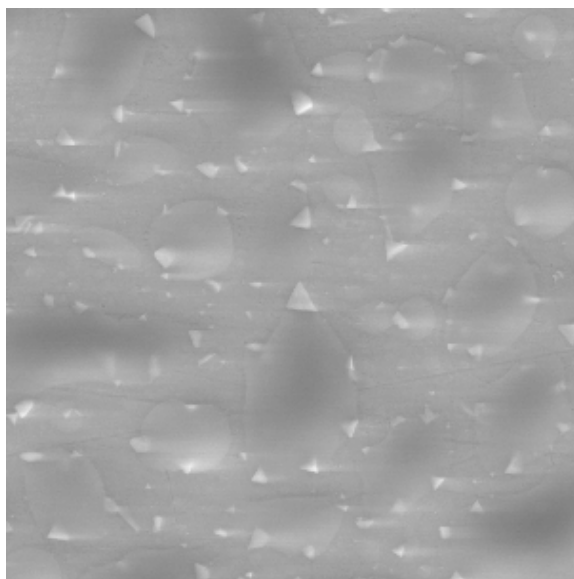


Abbildung 3.6.: Kupferchlorid-Kristalle auf der Probenhalteroberfläche.

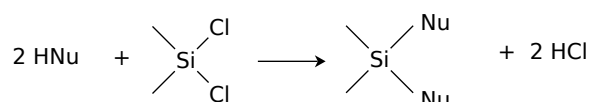


Abbildung 3.7.: Allgemeine Reaktionsgleichung am Beispiel Dichlordimethylsilan.

Effekt auftritt. Es ist möglich, dass an der Oberfläche adsorbiertes Wasser als Nukleophil in der Reaktion mit dem Dichlordimethylsilan fungiert. In diesem Falle würde das Dichlordimethylsilan komplett hydrolysiert, oder es fände eine Polymerisation des Dichlordimethylsilans auf der Oberfläche statt, die eine Polydimethylsiloxan-Monoschicht auf dem Probenhalter zurück ließe. Eine weitere Möglichkeit stellt die Reaktion von Kupferoxid mit dem Dichlordimethylsilan dar. Da der Probenhalter unter Umgebungsluft aufbewahrt wird, kann davon ausgegangen werden, dass sich eine Oxidschicht auf dem Probenhalter befindet. Der Oxidierungsgrad des Probenhalters könnte also eine Einflussgröße im Reaktionsmechanismus darstellen. Die diskutierten Faktoren wurden durch eine entsprechende Vorbehandlung des Probenhalters vor der Silanisierung überprüft:

- Optimierung der Hydratisierung der Kupferoberfläche durch vorheriges Eintauchen in deionisiertes Wasser;
- vollständige Oxidation der Kupferoberfläche durch Erhitzen;
- Kombination aus Beidem (zuerst vollständige Oxidation, anschließend Hydratisierung).

Um die Bildung der Kupferchlorid-Kristalle zu unterbinden, wurden sämtliche Versuche zur Oberflächenmodifikation auch mit Dimethoxydimethylsilan in Methanol durchgeführt. Die Reaktion mit Dimethoxydimethylsilan stellt eine mildere Variante dar, da hier keine Salzsäure gebildet wird, die das Kupfer angreifen kann.

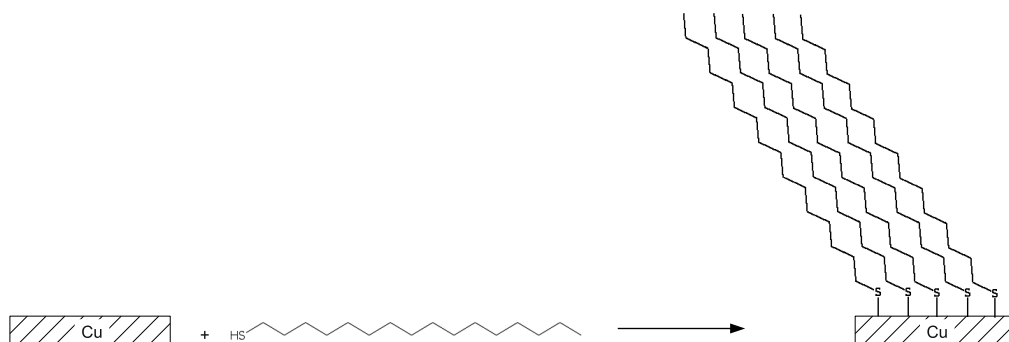


Abbildung 3.8.: Prinzip der Ausbildung von selbst organisierenden Monolagen am Beispiel von Hexadecan-thiol und Kupfer.

Jedoch hatte keine der durchgeführten Vorbehandlungen einen signifikanten Einfluss auf die Verminderung der Eisbildung auf dem Probenhalter.

Self Assembled Monolayers (SAM)

Um den Probenhalter mit einer robusten und einfach herzustellenden hydrophoben Schicht auszustatten, wurde nach den unbefriedigenden Versuchen mit den Silanen, auf die Chemie der *Self Assembled Monolayers* ausgewichen. Dabei werden Organoschwefel-Verbindungen mit Metalloberflächen (Kupfer, Silber, Gold) unter Ausbildung einer hoch geordneten Monolage aus Molekülen zur Reaktion gebracht (NUZZO et al. (1987)). Als Organoschwefel-Verbindung kam hier zunächst Hexadecanethiol zum Einsatz (DUBOIS et al. (1993)). Hierbei handelt es sich um ein Thiol mit einer C16-Kette. In Abbildung 3.8 ist das Funktionsprinzip der *Self Assembled Monolayers* schematisch dargestellt.

Die Thiol-Gruppen des Moleküls chemisorbieren in diesem Prozess an der Kupferoberfläche des Probenhalters unter Ausbildung einer kovalent-artigen Bindung. Die langkettigen Kohlenwasserstoffreste der Moleküle organisieren sich dabei zu einer hoch geordneten Monolage. Die wasserabstoßenden Eigenschaften der langen Kohlenwasserstoffketten verleihen dabei der Oberfläche einen hydrophoben Charakter. Die Ausbildung der hoch geordneten Struktur der Kohlenwasserstoffketten trifft streng genommen nur für Oberflächen mit einer sehr geringen Rauigkeit zu (z.B. Einkristallflächen). Jedoch kann auch bei makroskopischen Oberflächen von Ausbildung einer hinreichenden Hydrophobie ausgegangen werden. Im Labor wurde der Probenhalter wie folgt mit dem Thiol behandelt:

Der Probenhalter wurde zunächst mit einer Polierpaste poliert, um Oxidschichten und grobe Verunreinigungen zu beseitigen, sowie eine möglichst glatte Oberfläche zu gewährleisten. Danach wurde der Probenträger im Ultraschallbad mit einer Mischung aus Aceton und Ethanol gereinigt, um Rückstände der Polierpaste zu entfernen. Anschließend wurde der Probenhalter für mehrere Stunden (über Nacht) in eine ca. 50 mmolare Lösung von Hexadecanethiol in Ethanol (abs.) getaucht. Der Probenhalter wurde danach sorgfältig mit Ethanol gespült und getrocknet. Die hydrophoben Eigenschaften wurden qualitativ durch besprühen des Probenhalters mit Wassers überprüft. Eine instrumentelle Bestimmung des Kontaktwinkels erfolgte jedoch nicht.

Um dem Prozess der Chemisorption von Hexadecanthiol eine optimalere Oberfläche anbieten zu können, wurde der Probenhalter vergoldet. Durch die Vergoldung entfiel der Schritt des Polierens vor der Oberflächenfunktionalisierung, da die Goldoberfläche unempfindlich gegenüber Oxidation ist.

Im Versuch zeigte die Hexadecanthiolschicht eine leichte Verbesserung bezüglich der Unterdrückung der Vereisung des Probenhalters. Mit dieser Oberflächenfunktionalisierung gelangen eine Reihe von Versuchen, die im Kapitel 4 diskutiert werden.

SAM in Verbindung mit Silanisierung

Da die Versuche mit verschiedenen Silanen nicht in der erhofften Hydrophobisierung der Oberfläche des Probenhalters resultierte, wurde der Versuch unternommen, aus der Kopplung der SAM-Chemie und der Silanchemie die Silanisierung der Metalloberfläche zu realisieren. Wie in Abschnitt 3.1.7 dargelegt, benötigen die eingesetzten Silane zur Reaktion ein Nukleophil. So sind diese Silane beispielsweise hervorragend geeignet, um Glasoberflächen zu silanisieren. Dabei fungieren OH-Gruppen an der Glasoberfläche als Nukleophil und reagieren unter Ausbildung einer Si-O-Si-Bindung. Da Kupfer oder auch Gold diese OH-Gruppen fehlen, kann es auch nicht zu einer solchen Reaktion kommen. Will man eine Metalloberfläche silanisieren, so muss man diese zunächst mit OH-Gruppen funktionalisieren. Dies kann im Falle von Kupfer z.B. durch Oxidation geschehen (siehe Abschnitt 3.1.7). Im Falle von Gold ist dies jedoch nicht möglich.

Die in Abschnitt 3.1.7 erläuterte Thiolchemie zur Herstellung selbst organisierender Monolagen (SAM), bietet die Möglichkeit, Kupfer- oder Goldoberflächen beinahe beliebige Eigenschaften zu verleihen. Durch die Wahl geeigneter Reagenzien ist es so auch möglich, diese Oberflächen mit Amino- oder Hydroxylgruppen zu versehen. Diese funktionellen Gruppen können als Reaktionspartner für andere Moleküle dienen. Das Thiolreagenz fungiert in diesem Falle sozusagen als "Linker" zwischen Metalloberfläche und dem Molekül, welches man auf der Oberfläche anbinden möchte.

In vorliegendem Fall wurde die Oberfläche des Probenhalters zunächst mit 2-Mercaptoethanol funktionalisiert, um anschließend eine Silanisierung mit Dichlordimethylsilan bzw. Dimethoxydimethylsilan durchzuführen. In Abbildung 3.9 ist der Prozess vereinfacht dargestellt. Analog zur der in Abschnitt 3.1.7 beschriebenen Reaktion, chemisorbiert 2-Mercaptoethanol auf der Oberfläche (Kupfer bzw. Gold). Die Ethanolreste der Moleküle ordnen sich auch hier in einer selbst organisierenden Monolage an. Auf diese Weise erhält man eine Metalloberfläche, die mit Hydroxylgruppen bedeckt ist. Im nächsten Schritt wird mit dem Dichlor- bzw. Dimethoxydimethylsilan silanisiert.

Im Labor wurde dabei wie folgt vorgegangen: Der polierte und gereinigte Kupferprobenhalter, beziehungsweise der gereinigte, vergoldete Probenhalter, wurden für mehrere Stunden (über Nacht) in eine 50 mmolare Lösung aus 2-Mercaptoethanol in Ethanol (abs.) getaucht. Anschließend wurde der Probenhalter sorgfältig mit Ethanol abgespült. Danach wurde der Probenträger für ca. 10 min in eine 2%ige Lösung aus Dichlordimethylsilan in Dichlormethan bzw. Dimethoxydimethylsilan in Methanol getaucht und anschließend getrocknet.

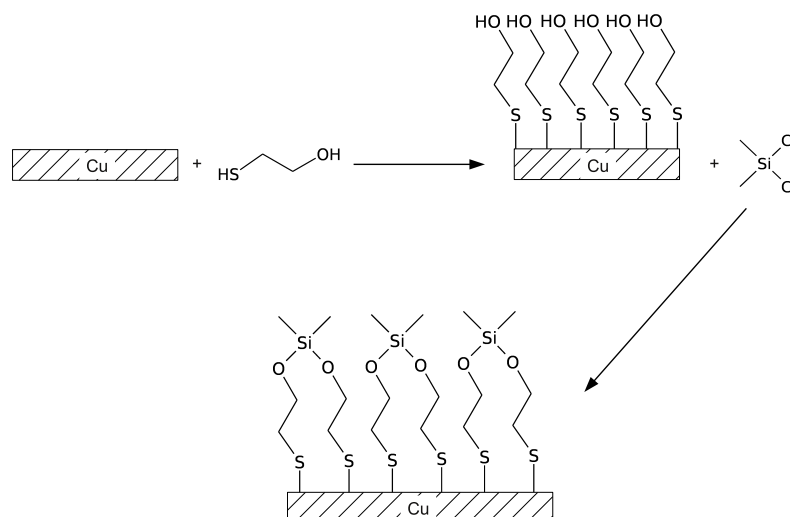


Abbildung 3.9.: Vereinfachtes Reaktionsschema der 2-zweistufigen Silanisierung mit 2-Mercaptoethanol als Linker.

Weitere Oberflächenbeschichtungen

Neben den bereits beschriebenen chemischen Oberflächenfunktionalisierungen, wurden auch andere, einfachere Methoden zur Hydrophobisierung der Probenhalteroberfläche untersucht. Dabei handelte es sich um das Auftragen von wasserabweisenden Substanzen auf der Oberfläche. Hierbei kamen laborübliches Silikonschliffett, Parafinwachs, eine Lösung aus Silikon in Isopropanol und Vaseline zum Einsatz. Diese Substanzen wurden vor den Nukleationsversuchen in einfacher Weise durch Schmieren (Silikonschliffett, Vaseline), Eintauchen in die geschmolzene Substanz (Vaseline, Parafinwachs) oder Aufsprühen und anschließendes Trocknen (Silikonlösung) auf den Probenhalter aufgetragen. Außerdem wurde der Probenhalter von der Firma Starnberger Funktionsbeschichtungen mit Teflon (PTFE) beschichtet. Dazu wurden Probenhalter aus Aluminium hergestellt, da Kupfer während des Beschichtungsprozesses bei hohen Temperaturen zundern würde.

Isolation der äußeren Probenhalteroberfläche

Da Eisbildung unter anderem an der Außenseite des Probenhalters 1 (Abbildung 3.4) festzustellen war, wurde ein Ring angefertigt, der die Außenseite von Probenhalter 1 von der Wasserdampfatosphäre abschirmt. Dieser Ring wurde aus Polytetrafluorethylen (PTFE) gefertigt. Diese Material verfügt über hydrophobe Eigenschaften und eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Durch genaues Abstimmen der Maße des Ringes wurde gewährleistet, dass Probenhalter 1 möglichst genau von dem Ring umschlossen wurde. Abbildung 3.10 zeigt den Querschnitt des verwendetet PTFE-Ringes. Die Herstellung eines kompletten Probenhalters aus PTFE wurde, aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit des Materials und der Erfahrungen, die mit der Teflon-Beschichtung gemacht wurden (siehe Abschnitt 4.2.1), als nicht zielführend erachtet.

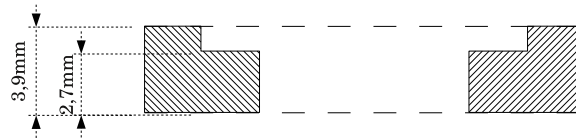


Abbildung 3.10.: PTFE-Ring zur Isolation der Außenseite von Probenhalter 1.

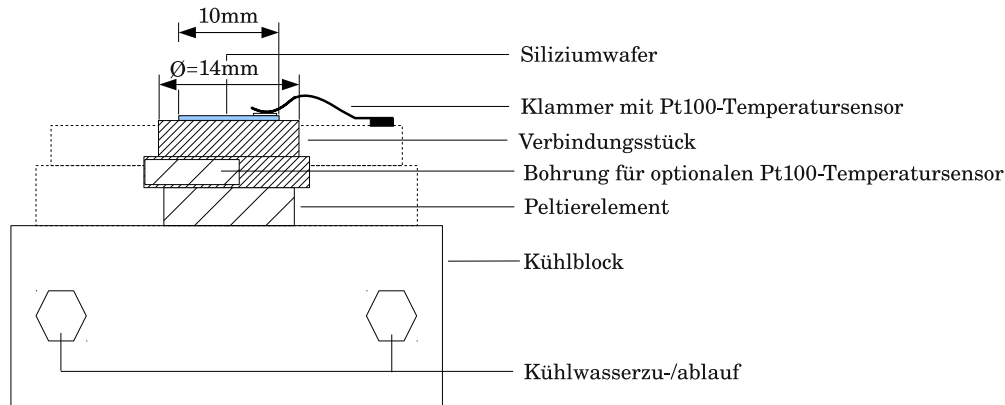


Abbildung 3.11.: Modifikationen am Peltier-Kühltisch zur Temperaturmessung an der Oberfläche.

3.1.8 Versuchsaufbauten ohne Probenhalter

Um vereisungsempfindliche Oberflächen im Versuchsaufbau zu minimieren und den Temperatursensor näher an die Probe zu bringen, wurde der Versuchsaufbau auf zweierlei Weise modifiziert. Abbildung 3.11 zeigt einen Aufbau, der sich am Versuchsaufbau von FRIDGE (siehe Abschnitt 3.2.3) orientiert. Dabei wird die Temperatur, die zur Steuerung des Peltierelementes herangezogen wird, direkt auf der Oberfläche des Wafers, auf dem sich auch die Probe befindet, gemessen. Damit der Temperatursensor neben der Probe auf dem Wafer Platz findet, wurde ein 10×10 mm großer Wafer verwendet. Der Wafer wird dabei mittels eines Hochvakuumumpenöls als Wärmeleitmittel auf der flachen Oberfläche des neu angefertigten Verbindungsstückes platziert. Eine Klammer aus Federstahl, an deren Ende sich der Pt100-Temperatursensor befindet, fixiert den Wafer. Das Öl wird so aufgetragen, dass es auch die vom Wafer nicht bedeckten Teile des Verbindungsstückes benetzt. Dadurch soll diese Fläche vor Vereisung während des Versuches geschützt werden. Das Verbindungsstück, enthält eine Bohrung, die die optionale Verwendung eines Temperatursensors an dieser Stelle ermöglicht. Dieser Aufbau zeichnet sich dadurch aus, dass er keine Oberflächen enthält, die vereisen könnten. Außerdem wird die Temperatur genau an der Stelle gemessen, an der auch die Probe liegt. Er stellt somit den idealen Fall des Peltierkühltisches für die Nukleationsversuche dar.

Abbildung 3.12 zeigt einen anderen Aufbau, der das Ziel hatte, die Oberflächen zu minimieren, dabei die EDX-Messung zu ermöglichen und zusätzlich den Temperatursensor möglichst nahe an die Probe zu bringen. Wie bei der ersten Modifikation wurde ein neues Verbindungsstück angefertigt, welches das ursprüngliche ersetzt. Der Siliziumwafer mit der Probe liegt dabei in einer 2,6 mm tiefen Mulde. Die Oberkante der Seitenwände sind dabei wie beim Probenhalter 2 um 35° abgeschrägt, um den Austritt von Röntgenstrahlung für die EDX-Messung zu ermöglichen. Die Ecken der Mulde wurden abgerundet um eine

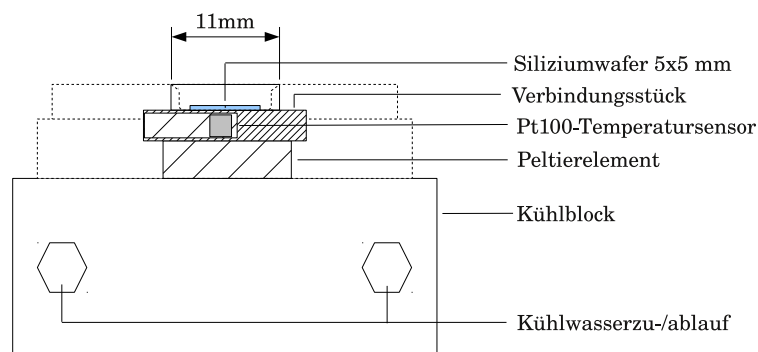


Abbildung 3.12.: Modifikationen am Probenhalter zur Oberflächenminimierung und EDX-Messung.

optimale Reinigung und Polierbarkeit der Mulde zu gewährleisten und eventuelle Eisbildung an scharfen Kanten zu minimieren. Die Bohrung für den Temperatursensor wurde möglichst nahe am Boden der Mulde angebracht. Die Oberfläche des Verbindungsstückes wurde nach der Methode in Abschnitt 3.1.7 mit Hexadecanthal funktionalisiert.

3.1.9 Versuchsdurchführung

Kalibrierung

Vor der Durchführung der eigentlichen Nukleationsexperimente, wurde der Versuchsaufbau analog zu ZIMMERMANN et al. (2007) durch Ermittlung der sogenannten *Delinquescence Relative Humidity (DRH)* verschiedener Salze in Bezug auf Temperatur und Druck kalibriert. Während der Kalibrierung wurde die Temperatur mittels des im Verbindungsstück eingebauten Pt100-Temperatursensors gemessen. Die DRH der Salze Natriumchlorid und Natriumsulfat wurden in voneinander unabhängigen Versuchen bestimmt. Die Versuche wurden bei 5°C durchgeführt. Die Salze wurden dabei wie in den Nukleationsversuchen im Probenhalter auf einem Siliziumwafer platziert. Dabei konnten, die in EBERT et al. (2002) publizierten Werte im Rahmen der Fehlergrenzen reproduziert werden, sodass davon ausgegangen werden konnte, dass Temperatur und Druck korrekt bestimmt wurden. Details zur Methode der Bestimmung der Delinquescence Relative Humidity im ESEM sind bei EBERT et al. (2002) und INERLE-HOF et al. (2007) zu finden.

Nukleation im ESEM

Die Untersuchung des Nukleationsverhaltens der verschiedenen Substanzen wurde in folgender Weise durchgeführt:

Die Substanzen wurden wie in Abschnitt 3.1.5 vorbereitet und in den Probenhalter überführt. Der Probenhalter wurde auf den bereits ins ESEM eingebauten Peltier-Aufbau gesteckt. Dabei wurde zur Verbesserung des thermischen Kontakts eine geringe Menge silikonfreie Wärmeleitpaste (Non-silicone Heat Transfer Compound RS 503-357) zwischen Verbindungsstück und Probenhalter eingebracht. Der externe Kryostat wurde auf eine Temperatur von -15°C eingestellt. Der Peltier-Aufbau wurde zunächst auf 20°C eingestellt.

Um auch letzte Reste von Raumluft aus der Probenkammer des ESEMs zu entfernen, wurde die Probenkammer auf 0.1 mbar evakuiert und mehrmals mit Wasserdampf gespült (purgen). Anschließend wurde der Druck wieder erhöht und der Elektronenstrahl angeschaltet und auf die Probe fokussiert.

Nach dem Fokussieren des Elektronenstrahl wurde der Druck wiederum auf 0,5 mbar gesenkt. Der Peltier-Aufbau wurde nun auf -9°C temperiert. Der Druck wurde schrittweise um jeweils 0,5 mbar erhöht. Nach jeder Druckerhöhung wurde die Probe für einige Minuten beobachtet, bevor der Druck weiter erhöht wurde. Der Druck wurde auf diese Weise solange erhöht, bis Eisbildung an den Partikeln auftrat. Anschließend wurde der Druck wieder auf 0,1 mbar abgesenkt, um das gebildete Eis wieder zu entfernen, und der Versuch zweimal wiederholt.

Diese Prozedur wurde für Temperaturen zwischen -25°C und -9°C in Temperaturschritten von 1°C durchgeführt. Der Wasserdampfpartialdruck, bei dem Nukleation auftrat, wurde zur Berechnung der Übersättigung über Eis nach Gleichung 3.3 unter Verwendung der Arden-Buck-Formel (Gleichung 3.4) herangezogen.

Sämtliche Experimente wurden bei Vergrößerungen von nicht mehr als $\times 1000$ durchgeführt, da Vergrößerungen darüber hinaus zu eine Erhöhung der Temperatur im beobachteten Bereich durch den Elektronenstrahl verursachen würde. Dies führt dazu, dass keine Nukleation auftritt bzw. führt zum Schmelzen von bereits gebildetem Eis oder ungenauen Temperatur-Messergebnissen. Durch die Beschränkung auf maximal 1000fache Vergrößerung bleibt die Beobachtung von kleinen morphologischen Details jedoch verwehrt. Bei Vergrößerungen unterhalb $\times 1000$ blieb gebildetes Eis jedoch stabil. Ausgewählte Experimente wurden mittels Software als Video abgespeichert. Abbildung 3.13 zeigt eine Abfolge von Standbildern aus einem Video, dass die Nukleation von Silberiodid bei -15°C dokumentiert.

3.1.10 Messung der Temperaturgradienten

Die Konstruktion des Peltier-Kühltisches bedingt, dass die Temperatur, die zur Steuerung des Peltier-Elementes genutzt wird, nicht am gleichen Ort vorgenommen werden kann, an dem sich die Probe befindet. Genau genommen ist nur die Temperatur des Temperatursensors selbst bekannt. Dieser befindet sich, eingebettet in Wärmeleitpaste, im Inneren des Verbindungsstücks. Auf dem Verbindungsstück steckt, wieder durch Wärmeleitpaste vermittelt, der Probenhalter, in dem das Silizium-Probensubstrat liegt.

Zwischen Temperatursensor - dem Ort bekannter Temperatur - und Probenhalter befinden sich also mehrere Übergänge zwischen verschiedenen Materialien unterschiedlicher Dicke, nämlich:

Wärmeleitpaste→Messing→Wärmeleitpaste→Kupfer→(Cu-Si)-Kontaktzone→Silizium.

Der (Cu-Si)-Kontaktzone, dem Ort, an dem der Wafer auf dem Boden des Probenhalters liegt, kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Es muss davon ausgegangen werden, dass der Wafer aufgrund von mikroskopischen Unebenheiten nicht perfekt aufliegt und die thermische Ankopplung an dieser Stelle nicht hinreichend realisiert ist. Deshalb kommt es zwischen dem Ort bekannter Temperatur und der Probe zur Ausbildung eines Temperaturgradienten. Das Vorhandensein eines Temperaturgradienten wurde in den bisherigen Arbeiten (ZIMMERMANN et al. (2007) und ZIMMERMANN et al. (2008)) vernachlässigt.

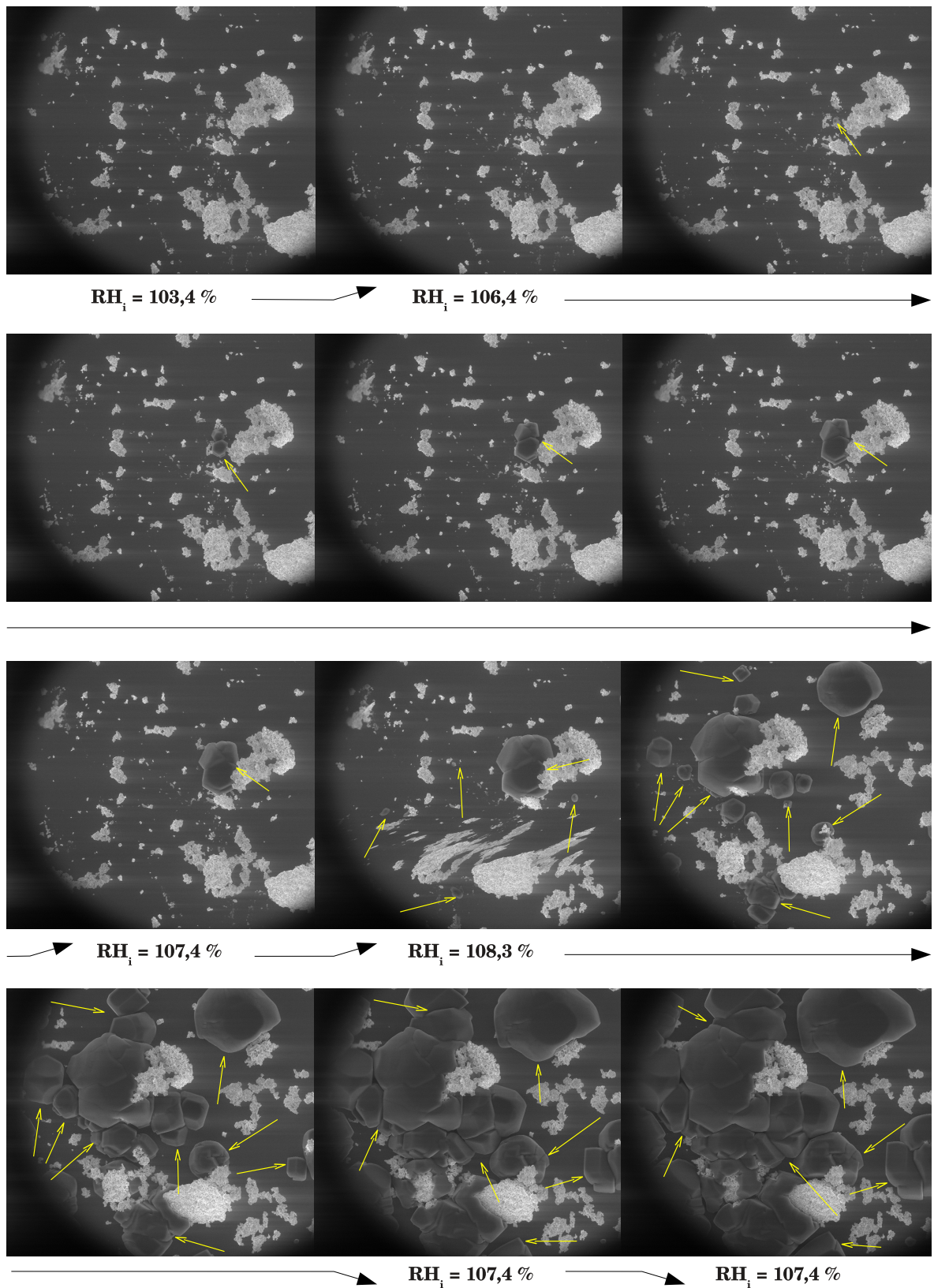


Abbildung 3.13.: Eisnukleation an AgI bei -15°C.

Tabelle 3.4.: Temperaturen und Wasserdampfdrücke bei der Temperaturgradientenbestimmung.

T [°C]	p [mbar]				
20	0,1	-	-	3,0	6,0
15	0,1	-	-	3,0	6,0
5	0,1	-	-	3,0	6,0
-5	0,1	-	1,0	3,0	-
-15	0,1	-	1,0	-	-
-25	0,1	0,5	-	-	-

Im Zuge der Charakterisierung des Versuchsaufbaus wurde dieser Temperaturgradient bestimmt. Dazu wurden an verschiedenen Stellen des Versuchsaufbaus die Temperaturen gemessen. Dabei wurden nicht nur die Temperatur im Inneren des Verbindungsstückes und an der Stelle der Probe auf dem Siliziumwafer gemessen, sondern auch an anderen Stellen des Versuchsaufbaus, die einen eventuellen Einfluss auf die Temperaturverhältnisse im Inneren des ESEM haben könnten. In Abbildung 3.14 sind die Temperaturmessstellen dargestellt.

Die Temperatur wurde im Inneren des Verbindungsstückes (❶, diese Temperatur dient der Regelung des Peltierelementes und wird daher ohnehin immer bestimmt), auf dem Siliziumwafer im Probenhalter (❷, Ort der Probe), am oberen Rand des Probenhalters (❸, Ort an dem Vereisung auftreten könnte), dem Kühlblock (❹) und in ca. 2 cm über dem Probenhalter in der ESEM-Probenkammer (❺) mit einem Pt100-Tempersensor gemessen. Dabei wurde der Pt100-Tempersensor jeweils unter Verwendung von Wärmeleitpaste und selbstklebendem Aluminiumband auf den entsprechenden Oberflächen fixiert bzw. mit einem Drahtgestell an entsprechender Position gehalten. Um die Abhängigkeit der Temperaturen an den verschiedenen Stellen von der eingestellten Temperatur zu untersuchen, wurden die Messungen bei eingestellten Soll-Temperaturen im Bereich von -25 bis 20°C durchgeführt. Um ebenfalls zu überprüfen, welchen Einfluss der in der Kammer herrschende Druck auf die Temperaturen hat, wurden die Messungen bei verschiedenen Wasserdampfdrücken vorgenommen.

Tabelle 3.4 enthält eine Aufstellung der untersuchten Temperaturen und Wasserdampfdrücke. Bei den Messungen wurde zunächst eine Temperatur am Peltier-Controller eingestellt und dem System ca. 5 min Zeit zur Equilibrierung gegeben. Anschließend wurde der Druck schrittweise auf die oben stehenden Werte erhöht. Die Messwerte wurden als Widerstandswert mit einem Digitalmultimeter (Keithley) erfasst. Der Pt100-Tempersensor wurde dazu über eine vakuumfeste Kontaktdurchführung angeschlossen. Bei jeder Erhöhung des Druckes wurde gewartet, bis sich der Widerstandswert nicht mehr änderte. Dies konnte bis zu mehreren Minuten, im Falle der Messung an Punkt ❺ sogar über eine halbe Stunde dauern.

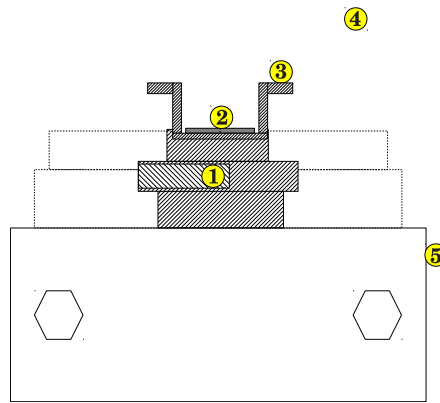


Abbildung 3.14.: Detail des Versuchsaufbaus. Messpunkte für die Temperaturmessung sind mit nummerierten Kreisen dargestellt.

3.2 Chemische Charakterisierung von Eiskeimen

3.2.1 Ziel des Versuchs

In diesem Teil der Arbeit soll eine Methode entwickelt werden, Partikel, die in der statischen Diffusionskammer FRIDGE (3.2.3 auf der nächsten Seite) als Eiskeim identifiziert wurden, chemisch und morphologisch mit rasterelektronenmikroskopischen Methoden zu charakterisieren. Das größte dabei zu lösende Problem stellt die zweifelsfreie Differenzierung von eisbildenden Partikeln (IN) und nicht-eisbildenden Partikeln auf der für die Rasterelektronenmikroskopie beachtlich großen Fläche des Probensubstrates dar. Die Lösung dieses Problems ist Voraussetzung für eine nachfolgend stattfindende Charakterisierung und Klassifizierung der einzelnen Partikel.

3.2.2 Probennahme und Probennahmeort

Die Proben wurden von der Arbeitsgruppe “Experimentelle Atmosphärenforschung” des Institut für Atmosphäre und Umwelt der Goethe Universität Frankfurt an einer Messstation auf dem Kleinen Feldberg gesammelt. Diese Messstation liegt 825 m über dem Meeresspiegel im Taunus (Taunusobservatorium), und befindet sich damit je nach Wetterlage oft oberhalb der planetaren Grenzschicht (KLEIN (2011)). Die Station ist weitgehend unbeeinflusst von lokalen anthropogenen Quellen und gilt als Hintergrundstation (QUASS und KUHNBUSCH (2008)). Die Station am Taunusobservatorium wurde in zahlreichen Studien zur Untersuchung der Zusammensetzung atmosphärischen Aerosols als Probennahmestation genutzt (z.B. EBERT (2000), EBERT et al. (2004), VESTER et al. (2007) und KLEIN (2011)).

Die Proben wurden mittels eines elektrostatischen Aerosolsammlers (*electrostatic aerosol collector (EAC)*) auf kreisförmigen Siliziumwafern durch ein spezielles Einlasssystem gesammelt. Die Sammelzeit betrug dabei je Probe 5 min bei 2 L/min Flussrate. Die Abscheideeffizienz lag dabei bei über 94%. Details zur Probennahme finden sich bei KLEIN et al. (2010a). Die Proben wurden zeitnah in der statischen Vakuumdiffusionskammer (*static diffusion chamber*) FRIDGE zur Ermittlung der Eiskeimkonzentration (BUNDKE et al.

Tabelle 3.5.: Aktivierungsbedingungen für die Eiskeimanalyse in FRIDGE.

Aktivierungstemperatur [°C]	Relative Feuchte (Eis) RH _I %	Relative Feuchte (Wasser) [RH _W %]
-8	103	95,2
-8	105	97,1
-8	107	98,9
-13	106	93,3
-13	110	96,8
-13	113	99,5
-18	111	93,1
-18	115	96,4
-18	119	99,8

(2008)) gemessen. Dabei wurde die Probe verschiedenen Aktivierungstemperaturen und relativen Feuchten ausgesetzt. Tabelle 3.5 enthält die verschiedenen Temperaturen und Feuchten, denen die Proben während der Messung ausgesetzt wurden.

3.2.3 FRIDGE

In Abbildung 3.15 ist die statische Vakuumdiffusionskammer FRIDGE schematisch dargestellt. “[Der besam-melte Wafer] wurde auf einer durch ein Peltier-Element gekühlten [Messing]platte platziert. [Dabei wurde Hochvakuumumpumpenöl als Wärmeleitmittel zwischen Wafer und Messingplatte gebracht.] Durch Verwen-dung eines miniaturisierten Pt1000-Sensors auf der...[Wafer]-Oberfläche, wurde die ...Oberflächentempe-ratur [des Wafers] direkt mittels eines PID-Controllers durch Regelung der Kühlrate des Peltierelementes kontrolliert. Die Kammer war mit einer Wasserdampfquelle und einer Turbomolekularpumpe verbunden. Nach dem Evakuieren der Kammer und dem Verbinden mit der Wasserdampfquelle hing der resultierende Druck nur noch von der Temperatur der Wasserdampfquelle ab. Die Wasserdampfübersättigung...wurde mit dem Druck in der Kammer und der Temperatur des...[Wafers](nach Gleichung 3.3 und 3.4) bestimmt. Der Wasserdampfdruck wurde von einem...Drucksensor gemessen und durch einen PID-Controller, durch Regelung der Temperatur der Wasserdampfquelle, eingestellt. So war es möglich, die Temperatur der Wa-feroberfläche und die korrespondierende Übersättigung mit einer Genauigkeit von unter 0,03 K und 0,7% RH_I bei -10°C und 1,5% RH_I bei -25°C einzustellen.

Bei Aktivierung wuchsen die Eiskeime zu makroskopischen Eiskristallen heran und wurden von einer CCD-Kamera erfasst und von einer automatischen Bildverarbeitungssoftware gezählt. Sämtliche instru-mentelle Parameter wurden vollständig über die Software LABVIEW™ kontrolliert. Die Koordinaten jedes einzelnen Eispartikels auf dem...[Wafer], wurden registriert, so dass die... [Wafer] in einfacher Weise ras-terelektronenmikroskopisch analysiert werden konnten.” (übersetzt aus BUNDKE et al. (2008) ¹)

¹

“... . Filters are placed on top of a peltier cooled plate, using a little amount of Vaseline™ to enhance the heat transfer. Using a micro PT1000 sensor on the filter surface, the filter surface temperature is directly controlled via a PID controller by adjusting the cooling rate of the peltier element. The chamber is connected to a water vapor source (see Fig. 6) and a turbomolecular pump. After evacuating the chamber and connection to the vapor source the resulting pressure in the chamber depends only on the temperature of the vapor source. The vapor supersaturation over the filter surface is derived from the pressure in the

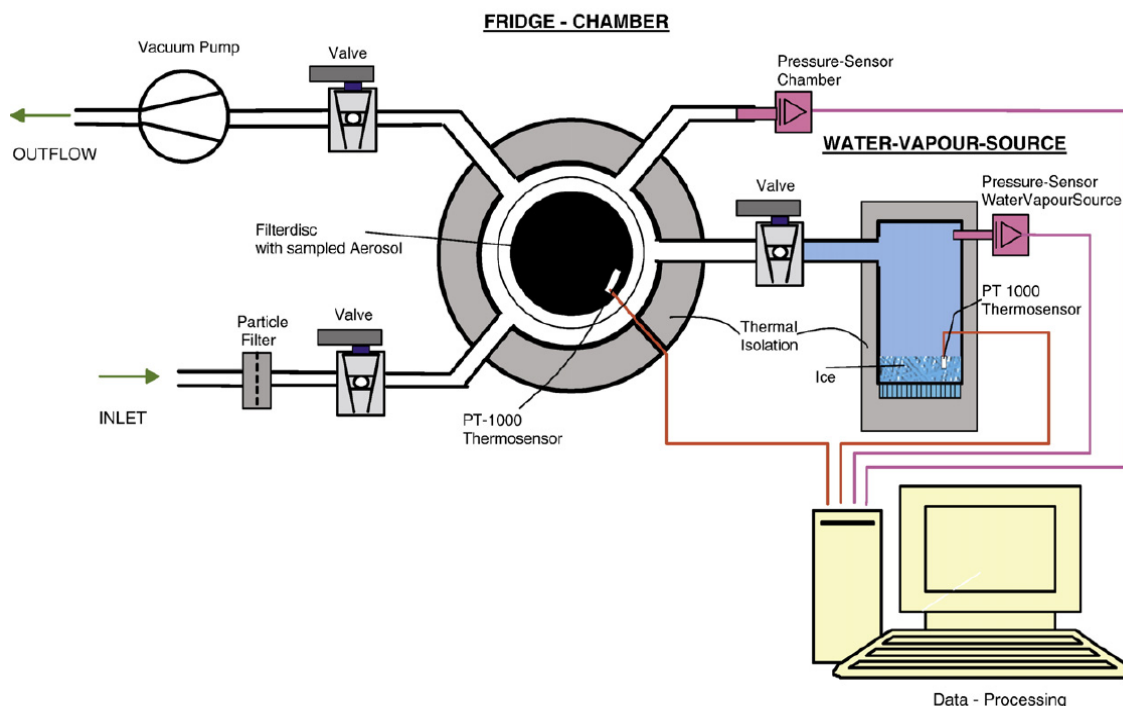


Abbildung 3.15.: Blockdiagramm von FRIDGE (BUNDKE et al. (2008)). Nicht dargestellt ist die CCD-Kamera, die parallel über dem Siliziumwafer angebracht ist.

In jüngster Zeit (Dezember 2013) wurde von den Frankfurter Kollegen die Befürchtung geäußert, dass ein Teil der als IN identifizierten Objekte in Wirklichkeit Tröpfchen sein könnten. Der Anteil an Tröpfchen ist aber vermutlich nicht dominant, da eine gute Übereinstimmung zwischen den mit FRIDGE und anderen Methoden bestimmten Eiskeimkonzentration in urbanen Luftmassen (Frankfurt) und am Jungfraujoch gefunden wurde (Bingemer, persönliche Mitteilung). Der exakte Anteil an Tröpfchen muss jedoch noch in Zukunft von der Frankfurter Gruppe bestimmt werden.

3.2.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Partikelanalyse im ESEM

Partikel, die in FRIDGE als Eiskeim fungierten, wurden nach der Analyse in FRIDGE im ESEM chemisch und morphologisch charakterisiert. Dazu musste sichergestellt werden, dass die Eiskeime auf dem Wafer

chamber and the temperature of the filter. The water vapor pressure is measured by a Datametrix barocell pressure sensor and is controlled (PID) by adjusting the temperature of the water vapor source. Thus it is possible to adjust the filter temperature and the corresponding supersaturation with an accuracy of typically below 0.03 K and 0.7% RH_{ice} at -10°C and 1.5% RH_{ice} at -25°C respectively. Upon activation, ice nuclei on top of the filter surface grow to macroscopic ice crystals and are observed by a CCD camera and counted by automatic picture analysis software (Fig. 7). All instrumental parameters are fully controlled via LABVIEW™. Since the coordinates of each individual ice particle on the filter are recorded, the filters can be reanalyzed with ease by electron microscopy. ...” (BUNDKE et al. (2008))

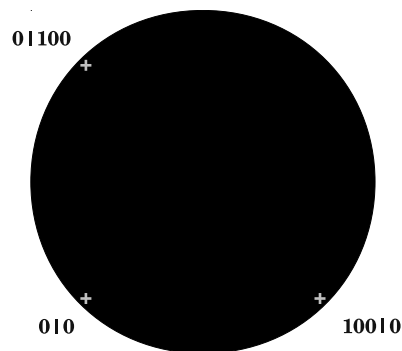


Abbildung 3.16.: Skizze des Wafers mit eingravierten Markierungen und korrespondierenden Koordinaten.

mit hoher Genauigkeit wiedergefunden werden, da auf dem Wafer nicht nur aktivierte Eiskeime liegen, sondern auch nicht-aktivierte Aerosolpartikel. Daher wurden die Wafer schon vor der Sammlung mit Kreuzen versehen, die die Koordinaten eines kartesischen Koordinatensystems repräsentieren.

In Abbildung 3.16 ist ein solcher Wafer schematisch dargestellt. Die Positionen auf dem Wafer, an denen Nukleation in FRIDGE auftrat, wurden in Form von Pixelkoordinaten des von der CCD-Kamera aufgenommenen Bildes abgespeichert. Um diese Pixelkoordinaten für die Ansteuerung im ESEM nutzbar zu machen, mussten diese Koordinaten mit den Kreuzen in Beziehung gesetzt werden. Dies geschah mit der in LAB-VIEW™ geschriebenen Software "FRIDGE-ESEM" auf Grundlage des originalen Bildes aus FRIDGE. Auf diese Weise wurden die Pixelkoordinaten in Koordinaten umgerechnet, die auf den durch Kreuze definierten Koordinatensystem basieren.

Eine, in die ESEM Software integrierte Funktion (User Units), erlaubt es, benutzerdefinierte Koordinatensysteme zu nutzen. Dazu wurden die Kreuze nacheinander angefahren und mittels Software markiert. Anschließend wurde in der Software jedem Kreuz die in Abbildung 3.16 dargestellten x- und y-Koordinaten zugeteilt. Die Software setzte diese Koordinaten mit der Position der Probenbühne in Verhältnis. Auf diese Weise war es möglich, durch Eingabe der Koordinaten in die Software des ESEM, jedes beliebige Partikel anzufahren und zu analysieren. Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

Die aus dem Programm "FRIDGE-ESEM" erhaltenen Koordinaten, werden in die Maske der Probenbühnenpositionierung im User-Units-Modus eingeben und bestätigt. Die Probenbühne fährt nun an die gewünschte Position. Die Vergrößerung des ESEM wird auf ca. 1000× gestellt und der Strahl fokussiert. Der Bildausschnitt beträgt so etwa 50×50 µm. Ist in diesem Ausschnitt nichts zu erkennen, wird die Vergrößerung schrittweise erhöht, bis Partikel zu erkennen sind. Befinden sich in den Bildausschnitten beginnend bei 1000facher Vergrößerung keine Partikel oder mehr als ein Partikel, wird diese Stelle verworfen und eine neue Stelle auf Grundlage der Koordinaten ausgewählt. Wird in den Bildausschnitten beginnend bei 1000facher Vergrößerung ein Partikel aufgefunden, so wird ein Bild des Partikels im SE-, BSE- oder Mix-Modus abgespeichert und ein Röntgenspektrum aufgenommen. Die Aufnahme des Röntgenspektrums erfolgte dabei immer für 20 Sekunden bei 20 kV Beschleunigungsspannung. Das Partikel wird dabei bildfüllend in den beobachteten Ausschnitt gebracht und so stark vergrößert, dass es gerade das gesamte Bild ausfüllt. Auf diese Weise wird ein Spektrum erhalten, dass den durchschnittlichen Gehalt an Elementen repräsentiert. Bei heterogenen Partikeln (Agglomerate heterogener Einschlüsse) werden meh-

rere Spektren aufgenommen, um die heterogene chemische Zusammensetzung zu dokumentieren. Dies wurde jedoch nur an einzelnen, ausgewählten Partikeln durchgeführt.

Da diese Prozedur sehr zeitaufwändig war, wurde die Zahl der analysierten Partikel pro Wafer auf 50 beschränkt. Bei ausgewählten Wafern, wurden auch mehr als 50 Partikel analysiert. Die erhaltenen Bilder und Spektren bildeten die Grundlage für die anschließende Klassifizierung der Partikel.

3.2.5 Partikelklassifizierung

Anschließend an die Analyse im ESEM wurden die Partikel anhand ihrer Haupt-/ und Nebenbestandteile sowie ihrer Morphologie in Partikelklassen eingeteilt. Abbildung 3.17 zeigt das Klassifizierungsschema.

3.2.6 Größenbestimmung

Die Bestimmung der Größe erfolgte mangels geeigneter automatisierter Methoden ebenfalls manuell. Dazu wurde jedes einzelne Bild mit der Software ImageJ vermessen und der “projected area diameter” der Partikel ermittelt. Darunter versteht man den Durchmesser eines Kreises, der die selbe Fläche beinhaltet, wie die projizierte Fläche des Partikels.

Da der Kontrast der im ESEM aufgenommenen Bilder nicht ausreichte, um mit der Software ImageJ die Fläche automatisiert zu ermitteln, wurde eine andere Methode der Durchmesserbestimmung gewählt. Es wurden die Feret-Durchmesser jedes Partikels sowohl längs der längsten Achse X_F und der dazu orthogonalen Achse Y_F gemessen, welche die beiden Halbachsen einer Ellipse mit der Fläche

$$A_E = \frac{X_F}{2} \times \frac{Y_F}{2} \times \pi \quad (3.5)$$

repräsentieren.

Aus der Fläche A_K wurde unter Verwendung von Gleichung 3.6 der *angenäherte* projected diameter berechnet. Das Prinzip der Ermittlung des angenäherten projected area diameter ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

$$d_{pA} = \sqrt{\frac{X_F}{2} \times \frac{Y_F}{2}} \times 2 \quad (3.6)$$

Um den Fehler dieser Näherung abzuschätzen, wurden zum Vergleich die projected area diameter der Partikel einer Probe manuell über die projizierte Fläche bestimmt. Dabei wurde die genaue projizierte Fläche der Partikel durch manuelles Nachzeichnen ermittelt und mit den auf die oben stehende Weise ermittelten Werten verglichen. Die Abweichung der angenäherten projected area diameter gegenüber den exakt bestimmten projected area diameter lag dabei im Bereich von +0,4 bis +57% und damit immer höher als die über die Ellipse berechneten Werte. Die Durchschnittliche Abweichung betrug +13%. Das Ausmaß der Abweichung ist dabei Abhängig von der Form des Partikels. Je mehr sich ein Partikel von einer Ellipse oder einem Kreis unterscheidet, umso größer ist die Abweichung. Für ein elliptisches oder rundes Partikel (z.B. eine Polle) ist die Abweichung daher annähernd 0%, wohin gegen bei einem sehr unregelmäßig geformten Partikel (z.B. Ruß) die Abweichung sehr groß werden kann. Tabelle 3.6 enthält die Werte für d_{pA} die nach der Methode der Annäherung und nach der Methode der graphischen Ermittlung erhalten wurden nach Partikelklassen aufgeteilt.

Chemische Zusammensetzung (EDX)		Morphologie und Strahlbeständigkeit		Partikel-Gruppe
Hauptbestandteil	Nebenbestandteil			
Na, K	Cl, N, S, O, Mg	M	eventuelle Unbeständigkeit bei Elektronenbeschuss	sekundär/ gealtertes Seesalz
Fe, Zn, Ni, Cr	O, Al, Ca, Mg Na, Cl, Ti, V	O		Metall/Metalloxide
C	O	R		Ruß
C	O, P, K, N, S, Mg	P	eventuelle Unbeständigkeit bei Elektronenbeschuss	biologisch
C	O	H		C-reich
Al, (Si)	O, Fe, K, Mg, Ca	O		Al-reich/ Alumosilikate
Ca, Mg, C, O	Al, Fe, K	L		Ca/Mg-Carbonat
(Si), O		O		Siliziumdioxid (SiO ₂)
Ca, S, O		G		Calciumsulfat
variabel		I		Mischungen
Si, Au, Zn, Ni, Cu		E		Artefakte

Abbildung 3.17.: Schematische Darstellung der Partikelklassifizierung.

Tabelle 3.6.: Vergleich von angenähertem und graphisch ermitteltem projected area diameter.

$d_{PA}^{angenähert}$ [μm]	$d_{PA}^{graph.ermittelt}$ [μm]	rel. Abweichung [%]	Partikel-Klasse	Mittelwert [%]	SD [%]	n
1,0	1,0	3,0	sek./gealtertes Seesalz	5,0	2,0	5
8,2	7,7	6,2				
4,5	4,2	5,6				
8,5	7,9	7,2				
20,3	19,7	2,7				
0,7	0,6	10,3	Metall/Metalloxide	10,5	5,3	4
7,9	6,7	17,2				
0,3	0,2	10,4				
0,4	0,4	4,2				
1,0	0,8	27,2	Ruß	22,8	12,6	9
0,7	0,7	9,0				
0,4	0,4	8,1				
0,5	0,4	19,9				
2,3	2,0	15,8				
1,5	1,0	48,4				
1,9	1,4	33,9				
1,8	1,5	20,9				
0,7	0,5	22,6				
0,5	0,5	2,4	C-reich	2,4	-	1
1,9	1,7	11,2	Al-reich/- Alumosilikate	12,6	11,4	22
8,7	7,7	13,2				
3,6	3,3	9,8				
1,8	1,6	12,5				
1,8	1,7	6,7				
1,4	1,4	2,1				
3,6	3,2	11,1				
3,1	2,8	12,0				
2,9	1,8	57,3				
2,1	1,9	11,0				
1,6	1,4	16,6				
1,7	1,6	7,4				
2,7	2,5	6,5				
2,0	1,9	4,5				
1,3	1,1	15,0				
2,4	1,9	24,7				
1,4	1,4	3,6				
3,5	3,1	14,8				
0,6	0,5	16,0				
3,1	3,1	0,4				
1,9	1,7	10,1				
1,7	1,5	10,7				
3,5	3,0	15,7	Ca/Mg-Carbonat	15,7	-	1
18,4	17,4	5,6	SiO ₂	4,1	2,1	2
2,1	2,0	2,6				
Gesamt				13,1	11,4	44

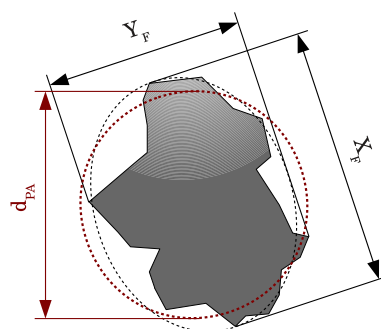


Abbildung 3.18.: Ermittlung des angenäherten projected area diameter d_{PA} aus den Feret-Durchmessern X_F und Y_F .



4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Temperaturgradientenmessung

Bei den Versuchen zur Eisnukleation wurde der Versuchsaufbau auf Temperaturgradienten untersucht. Die Vorgehensweise ist in Abschnitt 3.1.10 beschrieben. Abbildung 4.1 zeigt die Ergebnisse von verschiedenen Messtagen im Vergleich, an denen die reale Temperatur am Boden des Probenhalters 1 (Position ② in Abbildung 3.14) gemessen wurde. Im Diagramm ist die Abweichung von der Solltemperatur (am Controller eingestellte Temperatur) zur gemessenen Temperatur am Boden des Probenhalters gegen die Solltemperatur aufgetragen.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Temperaturgradient an jedem Versuchstag verschieden stark ausgeprägt ist. Dies wird vermutlich durch die in Abschnitt 3.1.10 beschriebene (Cu-Si)-Kontaktzone verursacht. Da der Wafer an jedem Versuchstag erneut in den Probenhalter gelegt wird, kommt es zu kleinen Unterschieden in der Lage des Wafers im Probenhalter. Dadurch fällt die Dicke der zwischen Probenhalteroberfläche und Waferunterseite liegenden Schicht unterschiedlich aus, und es entsteht ein unterschiedlich ausgeprägter Temperaturgradient. Abbildung 4.2 zeigt die Ergebnisse der Temperaturmessung von verschiedenen Messtagen, an denen die Temperatur am Boden des Probenhalters auf dem Wafer (Position ② in Abbildung 3.14) und am Rand des Probenhalters (Position ③ in Abbildung 3.14), dem Ort, an dem es am häufigsten zu vorzeitiger Vereisung des Probenhalters kommt, gemessen wurde. Dabei ist die Isttemperatur (mittels Temperatursensor ermittelte Temperatur) gegen die Solltemperatur (am Controller eingestellte Temperatur) aufgetragen.

Beim Vergleich der beiden Diagramme wird ersichtlich, dass an einem Versuchstag die Temperaturen in dem für die Versuchsführung relevanten Temperaturbereich (-25°C bis -10°C) am Probenhalterboden über denen am Probenhalterrand liegen, während an einem anderen Tag genau das Gegenteil der Fall ist. Das heißt, dass der Probenhalterrand an manchen Versuchstagen kälter sein kann, als die Probe selbst. Dies erklärt möglicherweise die nicht reproduzierbar auftretenden vorzeitigen Vereisung des Probenhalters. Durch die geringere Temperatur am Probenhalterrand herrscht an dieser Position eine signifikant höherer Übersättigung gegenüber Eis und es kommt dort trotz hinreichender Funktionalisierung der Oberfläche zur Nukleation.

Die unterschiedlichen Materialien zwischen Peltier-Element und Probe sind nicht die einzigen Einflussfaktoren auf den Temperaturgradienten. Abbildung 4.3 zeigt den Einfluss des in der Kammer herrschenden Drucks auf den Temperaturgradienten.

Aus Abbildung 4.3 ist ersichtlich, dass der Temperaturgradient umso größer wird, je geringer der Druck ist. Dies ist auf die geringere Konzentration von Molekülen in der Atmosphäre der Probenkammer und dem damit verbundenen geringeren Wärmeleitkoeffizienten der Atmosphäre zurückzuführen.

Die voranstehenden Diagramme illustrieren noch einen anderen Zusammenhang. Im Temperaturbereich zwischen ca. 5°C und 10°C kehrt sich der Temperaturgradient um (siehe Abbildung 4.1 und 4.3). In diesem Temperaturbereich wird ΔT negativ. D.h. an einem bestimmten Punkt in diesem Bereich herrscht

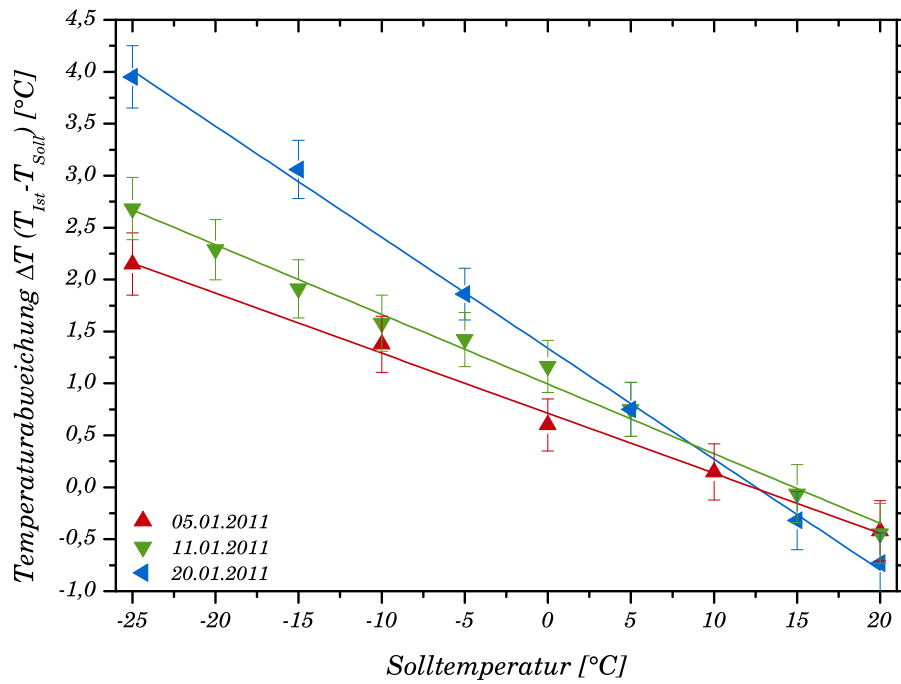


Abbildung 4.1.: Vergleich der Temperaturgradienten an verschiedenen Messtagen. Die Fehlerbalken repräsentieren den Fehler der eingesetzten Temperatursensoren und die Regelungenauigkeiten des PID-Reglers.

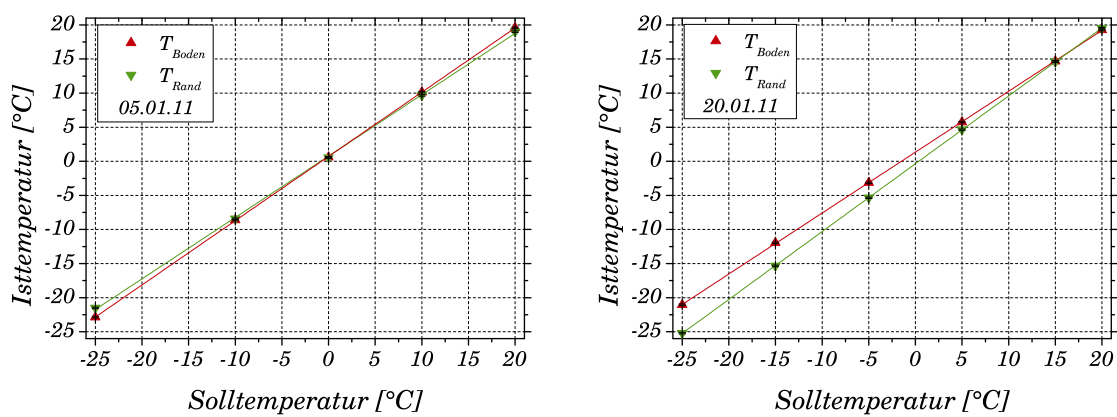


Abbildung 4.2.: Vergleich der Temperaturen am Boden und am Rand des Probenhalters an verschiedenen Messtagen. Die Fehlerbalken repräsentieren den Fehler der eingesetzten Temperatursensoren.

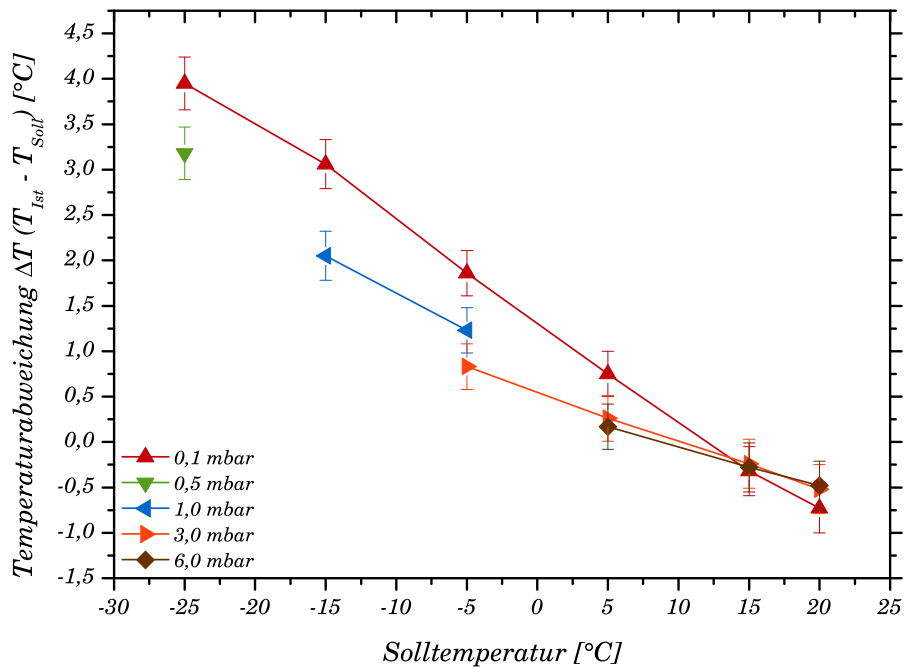


Abbildung 4.3.: Einfluss des Druckes auf den Temperaturgradienten. Die Fehlerbalken repräsentieren den Fehler der eingesetzten Temperatursensoren und die Regelungenauigkeiten des PID-Reglers.

kein Temperaturgradient ($T_{Ist} = T_{Soll}$) und zu höheren Solltemperaturen ist die Temperatur auf dem Wafer im Probenhalter geringer als die Solltemperatur ($T_{Ist} < T_{Soll}$). Dies ist auf die Temperatur in unmittelbarer Nähe des Probenhalters zurückzuführen. Diese Temperatur wird durch die Temperatur des gesamten Versuchsaufbaus samt von Kühlwasser konstanter Temperatur durchflossenem Kühlblock bestimmt. Erreicht der Probenhalter diese (Umgebungs)temperatur, muss das Peltierelement den Probenhalter nicht mehr kühlen (da die Umgebungstemperatur gleich der Solltemperatur ist). Oberhalb dieser Temperatur muss das Peltierelement sogar heizen (da die Umgebungstemperatur geringer ist als die Solltemperatur). Experimente, die im Bereich der Umgebungstemperatur durchgeführt werden, bleiben von Temperaturgradienten unbeeinflusst oder werden nur unwesentlich von diesen gestört (siehe Abschnitt 4.3 "Deliqueszenz-Messungen"). Bei Temperaturen weit oberhalb der Umgebungstemperatur herrscht dagegen wieder ein starker Temperaturgradient, der dem Temperaturgradient unterhalb der Umgebungstemperatur entgegengesetzt ist.

4.2 Eisnukleation unter rasterelektronenmikroskopischer Beobachtung

4.2.1 Oberflächenfunktionalisierung, Probenhalter und alternative Versuchsaufbauten

Von den in Abschnitt 3.1.7 beschriebenen Behandlungen der Oberfläche konnten lediglich die Silanisierung mit Dichlordimethylsilan in Dichlormethan und die Funktionalisierung durch Hexadecanethiol in Ethanol die Vereisung des Probenhalters derart verhindern, dass mehrere Versuche durchgeführt werden konnten.

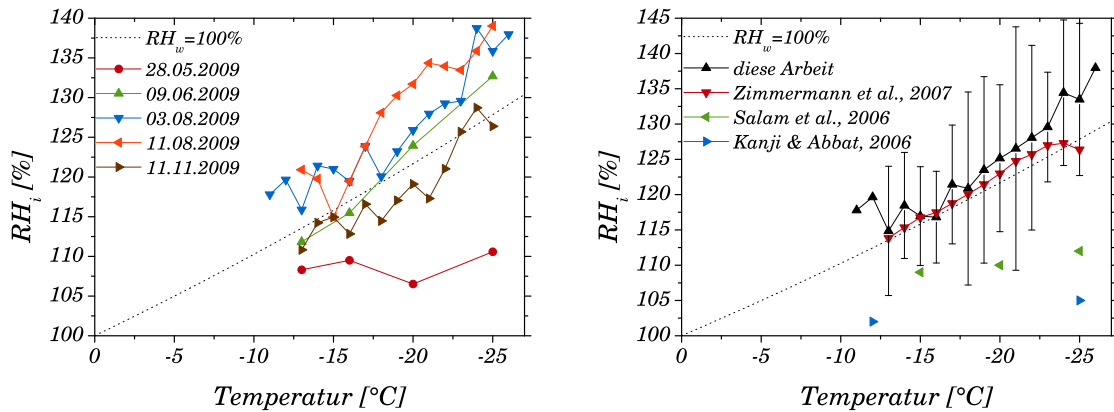


Abbildung 4.4.: (links) Übersättigungs-Temperatur-Diagramm für Montmorillonit; (rechts) Mittelwerte der Messwerte mit zweifacher Standardabweichung im Vergleich mit Literaturwerten für Montmorillonit.

Bei Funktionalisierungen, die auf der Aufbringung von hydrophoben Substanzen durch Eintauchen basieren (Silikonschliffett, Parafinwachs und Vaseline), wurde Eisbildung unter den aufgetragenen hydrophoben Substanzen oder mit diesen vermischt festgestellt. Außerdem beeinträchtigte diese Art der Behandlung die Kontaktierung des Wafers im Probenhalter. Letzteres gilt auch für den mit Teflon beschichteten Probenhalter. Obwohl die Teflonschicht sehr dünn ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch die Teflonschicht die Kontaktierung stark beeinflusst wird.

Der PTFE-Ring zur Isolierung der Außenseite des Probenhalters konnte die Vereisung der Außenseite erfolgreich verhindern, dennoch kam es zu Vereisungen an der Innenseite oder an der Oberseite des Probenhalters, die nicht von dem Ring bedeckt werden. Die Versuchsaufbauten ohne Probenhalter brachten keinen Vorteil gegenüber den Aufbauten mit Probenhalter. Mit dem Versuchsaufbau aus Abbildung 3.12 konnten keine Versuche erfolgreich durchgeführt werden, da Vereisung am Probenhalter oder sehr starke Kondensation auf dem Si-Wafer auftrat, die die Partikel überlagerte. Gleiches gilt für den Aufbau aus Abbildung 3.11. Dieser Aufbau zeigte zwar keine Eisbildung, es war jedoch aufgrund der starken Kondensation nicht möglich, Nukleationsversuche durchzuführen.

Von den beiden in Abschnitt 3.1.6 beschriebenen Probenhaltern kam fast ausschließlich Probenhalter 1 aus Abbildung 3.4 zum Einsatz. Zwar konnte Probenhalter 2 (Abbildung 3.5) die Anforderung hinsichtlich der Ermöglichung von EDX-Messungen erfüllen, aber aufgrund der größeren Oberfläche dieses Probenhalters kam es häufiger zu Vereisung an der Oberfläche als bei Probenhalter 1. Da EDX-Messungen in diesem Teil der Arbeit von eher untergeordnetem Interesse waren, und mit Probenhalter 1 geringere Eisbildung auftrat, wurde daher ausschließlich mit Probenhalter 1 gearbeitet.

4.2.2 Montmorillonit

Abbildung 4.4 links zeigt die Ergebnisse der Nukleationsversuche für Montmorillonit anhand eines Übersättigungs-Temperatur-Diagramms. Es wurden fünf Versuchsläufe für Montmorillonit durchgeführt. Vier der fünf Übersättigungs-Temperatur-Kurven zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit mit ansteigenden relativen Feuchtigkeiten gegenüber Eis bei fallenden Temperaturen. Die fünfte Übersättigungs-

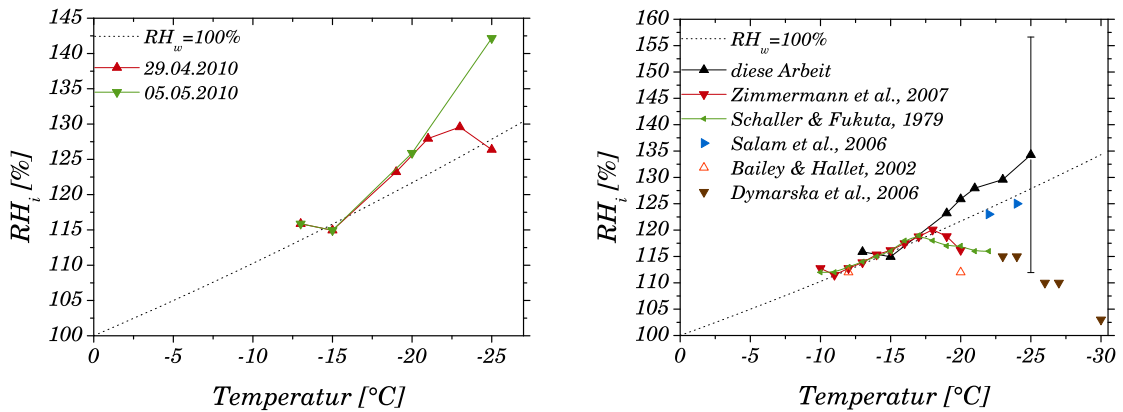


Abbildung 4.5.: (links) Übersättigungs-Temperatur-Diagramm für Kaolinit; (rechts) Mittelwerte der Messwerte mit zweifacher Standardabweichung im Vergleich mit Literaturwerten für Kaolinit. Die Größe der Fehlerbalken ist mit Ausnahme des Wertes für -25°C unterhalb der Symbolgröße.

Temperaturkurve zeigt hingegen fast keine Temperaturabhängigkeit. Insgesamt weisen die Werte eine große Streuung auf. Die Werte innerhalb einer Übersättigungs-Temperatur-Kurve weisen zudem eine große Unstetigkeit in ihrem Verlauf auf. Die gestrichelte Linie in Abbildung 4.4 markiert die Werte, an denen die relative Luftfeuchtigkeit gegenüber Wasser 100% beträgt. Werte oberhalb dieser Linie liegen im Bereich des Kondensationsgefrierens, Werte unterhalb dieser Linie liegen im Bereich des Depositionsgefrierens. Beobachtungen während der Versuchsdurchführung zeigten jedoch jeweils deutliche Kondensation an den Partikeln vor dem Einsetzen der Eisbildung bei sämtlichen Werten, oberhalb wie unterhalb der 100%- RH_w -Linie. Die Kondensation war mitunter so stark, dass die Partikel in großen Wassertropfen bzw. einer den Wafer komplett benetzenden Wasserschicht eingelagert waren. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Beobachtungen von ZIMMERMANN et al. (2007) und ZIMMERMANN et al. (2008). Die Ursache für gegensätzlichen Beobachtungen sind unklar.

Abbildung 4.4 rechts zeigt die Mittelwerte der Messungen im Vergleich mit Literaturwerten (ZIMMERMANN et al. (2007), SALAM et al. (2006) und KANJI und ABBATT (2006)). Die Messwerte vom 28.05.2009 (rot in Abbildung 4.4 links) wurden zur Mittelwertberechnung nicht herangezogen.

Beim Vergleich der Mittelwerte mit Literaturwerten spiegelt sich die große Streuung der Messwerte und der unstetige Verlauf der Messwerte wider. Im Vergleich mit ZIMMERMANN et al. (2007) zeigt sich zwar ein ähnlicher Kurvenverlauf, jedoch ermittelten die Autoren eine um 2°C niedrigere Threshold-Temperatur (-13°C). Die von KANJI und ABBAT sowie SALAM et al. ermittelten RH_i -Werte liegen weit unterhalb der in dieser Arbeit ermittelten Werte und sämtlich im Bereich des Kondensationsgefrierens.

4.2.3 Kaolinit

Abbildung 4.5 links zeigt die Ergebnisse der Nukleationsversuche für Kaolinit anhand eines Übersättigungs-Temperatur-Diagramms. Für Kaolinit liegen lediglich Messwerte für zwei Versuchsläufe vor. Auch die Messwerte für Kaolinit zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit mit ansteigenden relativen Feuchtigkeiten gegenüber Eis bei fallenden Temperaturen. Die Messwerte der beiden Kurven zeigen bis -21°C keine Streuung. Ab -21°C wird die Streuung sehr groß. Der Kurvenverlauf ist im Vergleich zu den Messwerten für

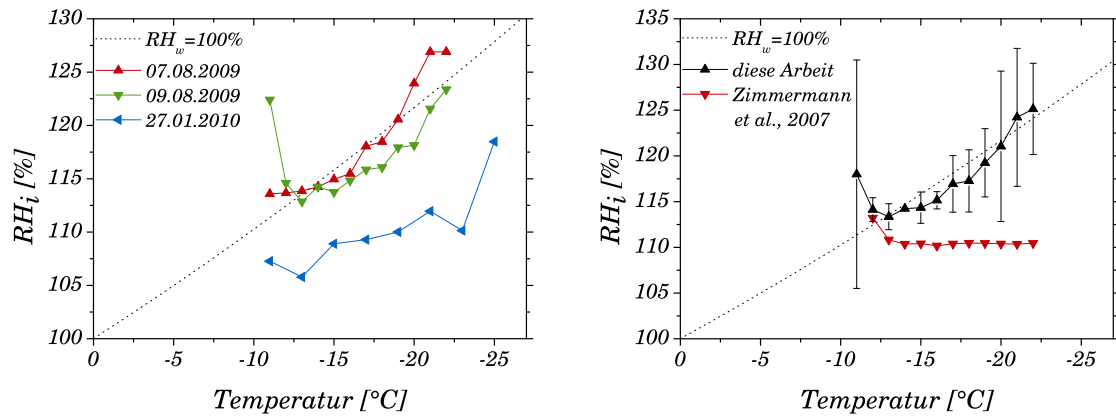


Abbildung 4.6.: (links) Übersättigungs-Temperatur-Diagramm für Illit; (rechts) Mittelwerte der Messwerte mit zweifacher Standardabweichung im Vergleich mit Literaturwerten für Illit.

Montmorillonit stetiger, und liegt größtenteils im Bereich des Kondensationsgefrierens. Dies wird auch die Beobachtungen während der Versuchsdurchführung bestätigt, die stets Kondensation an den Partikeln vor einsetzender Eisbildung zeigten.

Abbildung 4.5 rechts zeigt die Mittelwerte der Messungen im Vergleich mit Literaturwerten aus Arbeiten von ZIMMERMANN et al. (2007), SCHALLER und FUKUTA (1979), SALAM et al. (2006), BAILEY und HALLETT (2002) und DYMARSKA et al. (2006).

Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass unterhalb -20°C die im Bereich des Kondensationsgefrierens liegenden ermittelten Messwerte stark von den Werten der Arbeiten von ZIMMERMANN et al. (2007) und SCHALLER und FUKUTA (1979) Arbeiten abweichen, die sämtlich im Bereich des Depositionsgefrierens liegen. Die von ZIMMERMANN et al. (2007) und SCHALLER und FUKUTA (1979) ermittelten Threshold-Temperaturen (-10°C) liegen 3°C über den in dieser Arbeit ermittelten Werten.

4.2.4 Illit

Abbildung 4.6 links zeigt die Ergebnisse der Nukleationsversuche für Illit anhand eines Übersättigungs-Temperatur-Diagramms. Die Übersättigungs-Temperatur-Kurven für Illit zeigen ebenfalls eine starke Temperaturabhängigkeit. Trotz des relativ stetigen Kurvenverlaufs zeigen die Werte eine starke Streuung. Vor allem die Kurve vom 27.01.2010 unterscheidet sich von den anderen durch ihre stärkere Unstetigkeit und stark abweichende Lage innerhalb des Diagramms. Im Gegensatz zu den vorher besprochenen Substanzen, bestätigen die Beobachtungen während der Versuchsdurchführung die Lage Messwerte, da Messwerte oberhalb der Linie $RH_i = 100\%$ Kondensation vor der Eisbildung zeigten, während Werte unterhalb dieser Linie keine Kondensation zeigten.

Abbildung 4.6 rechts zeigt die Mittelwerte der Messungen im Vergleich mit Literaturwerten (ZIMMERMANN et al. (2007)). Die Messwerte vom 27.01.2010 (orange in Abbildung 4.6) links wurden zur Mittelwertberechnung nicht herangezogen.

Der Vergleich mit den Werten aus ZIMMERMANN et al. (2007) zeigt starke Abweichungen. In den Arbeiten von ZIMMERMANN et al. (2007) zeigt Illit so gut wie keine Temperaturabhängigkeit, während die in dieser Arbeit ermittelten Werte, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die bereits besprochenen Substan-

zen, eine starke Temperaturabhängigkeit für Illit zeigen. Auch die ermittelte Threshold-Temperatur liegt mit -12°C bei Zimmermann 1°C über den in dieser Arbeit ermittelten Werten. Die Standardabweichung nimmt bei den ermittelten Werten, wenn man vom ersten Wert absieht, zu tieferen Temperaturen zu.

4.3 Deliqueszenz-Messungen

Die durchgeführten Messungen zur Bestimmung der “*Deliquescence Relative Humidity*” (DRH) dienen der Kalibrierung des Versuchsaufbaus. Ausgehend von den Arbeiten von EBERT et al. (2002) wurden die DRH von Natriumsulfat und Natriumchlorid bestimmt, um zu überprüfen, ob die Temperatur und der Druck in der Probenkammer korrekt sind. Zusätzlich wurde die DRH von Kaliumchlorid bestimmt. Die Versuchsdurchführung ist in Abschnitt 3.1.9 beschrieben. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst.

Tabelle 4.2 vergleicht die Ergebnisse mit Werten aus der Literatur. Da die Werte in der Literatur stets auf 25°C bezogen sind, und die DRH temperaturabhängig ist, müssen die Ergebnisse dieser Arbeit (gemessen bei 5°C), um mit den Literaturwerten verglichen werden zu können, umgerechnet werden. Dazu dient Formel 4.1 aus TANG und MUNKELWITZ (1993):

$$DRH_{298\text{ K}} = \frac{DRH_{278\text{ K}}}{\exp\left\{\frac{\Delta H_s}{R}\left[A\left(\frac{1}{278\text{ K}} - \frac{1}{298\text{ K}}\right) - B \ln \frac{278\text{ K}}{298\text{ K}} - C(278\text{ K} - 298\text{ K})\right]\right\}} \quad (4.1)$$

mit ΔH_s , der Lösungsenthalpie, R , der allgemeinen Gaskonstante und A , B und C , den empirischen Konstanten.

Diese empirischen Konstanten A , B und C sind TANG und MUNKELWITZ (1993) entnommen. Für die Lösungsenthalpie wurde eine Temperaturunabhängigkeit angenommen.

Die in Tabelle 4.1 aufgeführten Ergebnisse stimmen ausgezeichnet mit den Literaturwerten überein. Der Grund für die ausgezeichnete Übereinstimmung der Ergebnisse der Deliquescence-Versuche mit den Literaturwerten im Gegensatz zu der relativ schlechten Übereinstimmung der Ergebnisse der Nukleationsversuche mit Literaturwerten ist vermutlich im geringen Einfluss eines Temperaturgradienten zu sehen. Wie in Abschnitt 4.1 erläutert, ist der Temperaturgradient abhängig von der Temperatur in unmittelbarer Umgebung des Versuchsaufbaus, welche von der Temperatur des Kühlblocks bestimmt wird. Diese Temperatur liegt im selben Bereich wie die Temperatur bei, denen die Deliquescence-Versuche durchgeführt werden. Aus diesem Grund kommt es kaum zur Ausbildung eines Temperaturgradienten.

Tabelle 4.1.: Im ESEM bestimmte “deliquescence relative humidity” (DRH).

Substanz	DRH [%] ¹
Natriumsulfat (Na_2SO_4)	81,4±0,8 (n=9)
Kaliumchlorid (KCl)	87,5±0,2 (n=2)
Natriumchlorid ($NaCl$)	76,0±0,4 (n=25)

¹ Mittelwert ± einfache Standardabweichung.

Tabelle 4.2.: Vergleich der ermittelten DRH mit Literaturwerten.

Substanz	DRH [%]	Methode	Quelle
Natriumsulfat (Na_2SO_4)	$83,0 \pm 0,8^{1,2}$	ESEM	diese Arbeit
	$84,4 \pm 1,2^2$	ESEM	EBERT et al. (2002)
	$84,2 \pm 0,3^3$	EDB	TANG und MUNKELWITZ (1993)
	84	EDB	TANG und MUNKELWITZ (1994)
	85	EDB	COHEN et al. (1987)
Kaliumchlorid (KCl)	$84,5 \pm 0,2^{1,2}$	ESEM	diese Arbeit
	$84,2 \pm 0,3^3$	EDB	TANG und MUNKELWITZ (1993)
	85 ± 1^3	ETEM	FRENEY et al. (2009)
Natriumchlorid ($NaCl$)	$75,6 \pm 0,4^{1,2}$	ESEM	diese Arbeit
	$77,5 \pm 1,3$	ESEM	EBERT et al. (2002)
	$75,3 \pm 0,1^3$	EDB	TANG und MUNKELWITZ (1993)
	75 ± 1^4	FTIR	CZICZO et al. (1997)
	75,3	EDB	RICHARDSON und SNYDER (1994)
	75 ± 1^2	EDB	COHEN et al. (1987)
	75 ± 2^5	FTIR	CZICZO und ABBATT (2000)
	$76,0 \pm 0,8^5$	TDMA	HÄMERI et al. (2001)
	$75,0 \pm 1,0^6$	TDMA	CRUZ und PANDIS (2000)
	75	TDMA	JOUTSENSAARI et al. (2001)

¹ gemessen bei 5°C, berechnet für 25°C nach Formel 4.1. ² einfache Standardabweichung. ³ keine Erläuterung des Fehlers. ⁴ experimenteller Fehler berechnet aus der Genauigkeit der Flussrate. ⁵ Fehler geschätzt.

⁶ Fehler berechnet aus Genauigkeit des verwendeten Messsystems.

ESEM: environmental scanning electron microscopy; EDB: electrodynamic balance; FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy; TDMA: Tandem differential mobility analyzer; ETEM: environmental transmission electron microscopy.

4.4 Chemische Charakterisierung von Eiskeimen

4.4.1 Eiskeimkonzentrationen an der Probennahmestelle

Der Teil der Arbeit, der sich mit der chemischen Charakterisierung von troposphärischen Eiskeimen beschäftigt, entstand in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Atmosphäre und Umwelt der Goethe Universität Frankfurt/Main im Rahmen des DFG Sonderforschungsbereich SFB 641 "Die troposphärische Eisphase - TROPEIS". Das Teilprojekt A2 des Sonderforschungsbereichs beschäftigte sich u. A. mit der Erfassung der variablen Eiskeimkonzentration am Kleinen Feldberg (BUNDKE et al. (2008), KLEIN et al. (2010a), KLEIN et al. (2010b) und KLEIN (2011)). Dabei wurde die Eiskeimkonzentration über einen Zeitraum von mehreren Jahren (seit April 2008) gemessen. Abbildung 4.7 zeigt den Verlauf der Eiskeimkonzentration seit Beginn der Messungen.

4.4.2 Partikelklassen

Im Rahmen der Messungen wurden insgesamt 1044 Partikel aus 23 Proben untersucht. Von jedem Partikel wurde dabei ein Bild und ein EDX-Spektrum im ESEM aufgenommen. Anhand der chemischen Zusammensetzung, der Morphologie sowie der Größe, wurden die Partikel in verschiedene Klassen eingruppiert. Im Folgenden werden die einzelnen Partikelklassen vorgestellt und beschrieben.

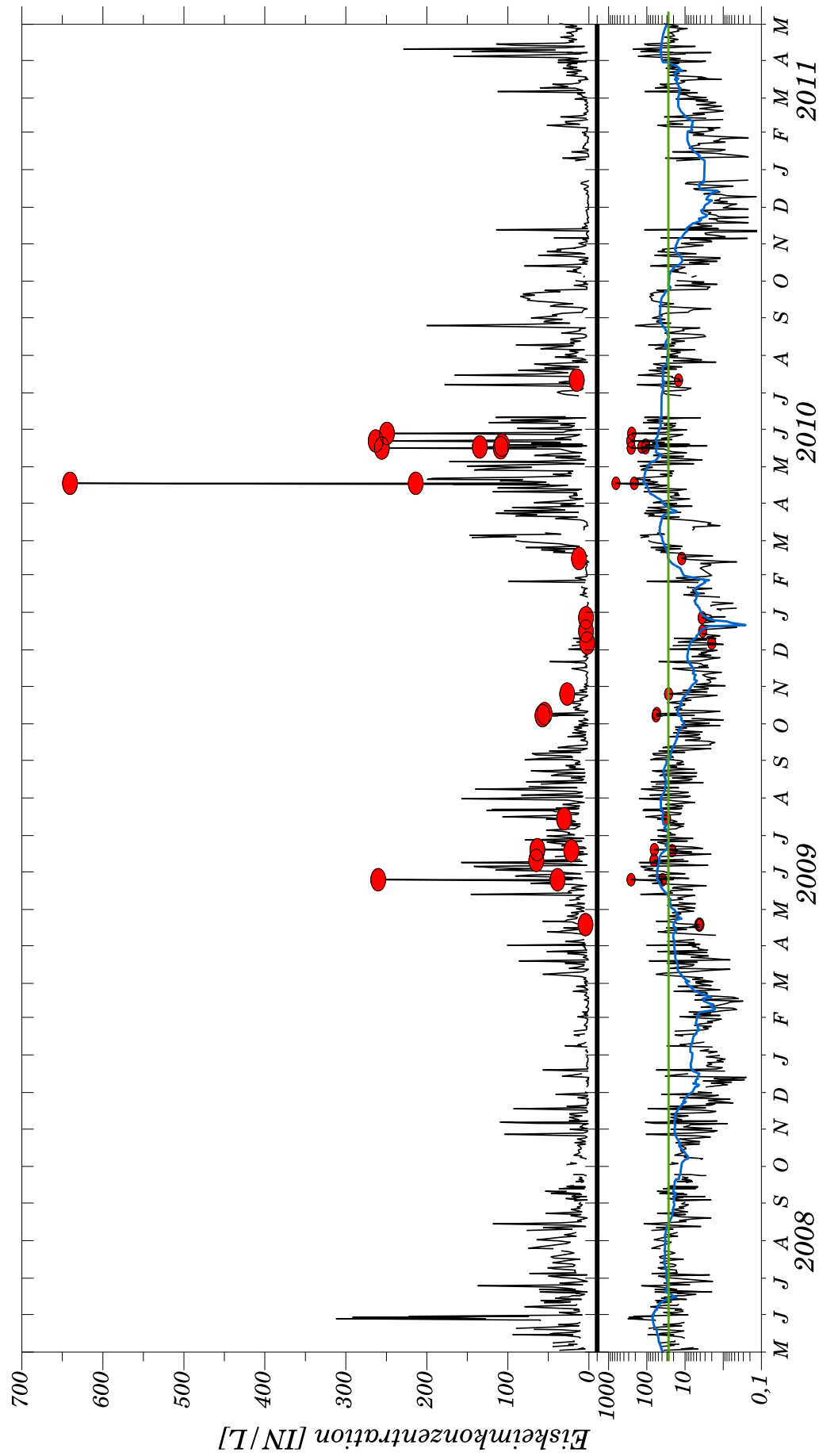


Abbildung 4.7.: Zeitreihe der Eiskeimkonzentration am Taunusobservatorium/Kleiner Feldberg seit Beginn der Aufzeichnung. Aktivierungsbedingungen $T=18^{\circ}\text{C}/\text{RH}_i=119\%$ oben: lineare Auftragung, unten: logarithmische Auftragung; rot: für diese Arbeit ausgewählte Proben, grün: Mittelwert, blau: 64-Punkt-Savitzky-Golay-Filter.

Seesalzpartikel entstehen durch Aufplatzen von Luftblasen an der Meeresoberfläche ("bubble burst"-Mechanismus; BLANCHARD und WOODCOCK (1957), FITZGERALD (1991) und O'DOWD et al. (1997)). In der Atmosphäre altern diese Partikel durch Reaktion mit H_2SO_4 , SO_2 , HNO_3 oder anderen Stickstoffverbindungen wie beispielsweise NO_2 . Dabei wird Chlorid durch Sulfat oder Nitrat ersetzt, und es kommt zu Mischungen aus Chlorid, Sulfat und Nitrat. Zu diesen Reaktionen gehören Gasphasenreaktionen, heterogene Oberflächenreaktionen und Koaleszenzprozesse in Wolken und Nebel (KERMINE et al. (1997), KERMINE et al. (1998), TEN BRINK (1998) und HOFFMAN et al. (2003)). Dabei kommt es vor allem über dem Meer zur Sulfatbildung aus biogenem Dimethylsulfid und beim Transport über kontinentale Luftmassen zur Nitratbildung mit stickstoffhaltigen Vorläuferverbindungen (LASKIN et al. (2003)).

Ca. 30% der untersuchten Partikel wurden in die Klasse sekundär/gealtertes Seesalz eingruppiert und stellen damit den größten Anteil der untersuchten Partikel dar. In diese Klasse fallen alle Partikel, die als Hauptbestandteile Chloride, Nitrate oder Sulfate mit Natrium, Kalium, Magnesium und in seltenen Fällen auch Calcium enthalten. Ca. 80% dieser Partikel stellen sich als abgetrocknete Tropfen dar. Abbildung 4.8 zeigt exemplarisch zwei sulfat- bzw. nitrathaltige Partikel in Form abgetrockneter Tropfen. Das Vorliegen als abgetrocknete Tropfen könnte auf die Messung in FRIDGE zurückzuführen sein. In FRIDGE durchlaufen die salzhaltigen Partikel Bereiche der Luftfeuchtigkeit, in der sie Deliquescence erfahren und somit vor Vereisung in Tropfenform vorliegen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es bereits bei der Probennahme zur Impaktion von flüssigen Aerosolen kam.

Die in dieser Studie untersuchten Salzpartikel liegen alle gealtert vor. Dabei wurden vor allem Partikel gefunden, die sich als Natriumsulfat oder Natriumnitrat darstellen. Chlorid ist in den untersuchten Partikeln nur in geringem Maße nachzuweisen. Dieser Befund ist auf die relative große Entfernung zum Meer und der damit verbundenen Alterung während des Transportes zur Probennahmestation zurückzuführen.

Die Größe der Salzpartikel liegt im Bereich von 0,6-45,0 μm mit einer mittleren Größe (\bar{x}_{geom}) von 5,5 μm ($\sigma_{GSD} = 2,0$). Abbildung 4.9 zeigt die Größenverteilung der Salzpartikel, die sich lognormal darstellt. Bei der Interpretation der Größendaten ist zu berücksichtigen, dass es sich hierbei um die Größe von, auf einer Oberfläche getrockneten, Tropfen handelt, und die Größe des ursprünglich ungelösten und damit kompakteren Partikels geringer ausfallen würde.

Metall/Metalloxide

Etwa 3% der untersuchten Partikel wurden als Metall/Metalloxid-Partikel klassifiziert. In diese Klasse fallen alle Partikel, die einen hohen Anteil an Schwermetallen enthalten. 75% dieser Partikel enthalten Eisen und Sauerstoff als Hauptbestandteil. Unter den verbleibenden Partikeln befinden sich titan-, zink-, vanadium- und nickelreiche Partikel, sowie Metalllegierungen (CrNiFe), die beispielsweise aus Abrieb von Metallkonstruktionen o.Ä. stammen könnten. Als häufigster Nebenbestandteil konnte Aluminium aber auch Calcium, Magnesium oder in seltenen Fällen Natrium bestimmt werden. Die Partikel stellen sich sämtlich als unregelmäßig geformte Einzelpartikel oder agglomerierte Partikel dar (siehe Abbildung 4.10). Glatte und

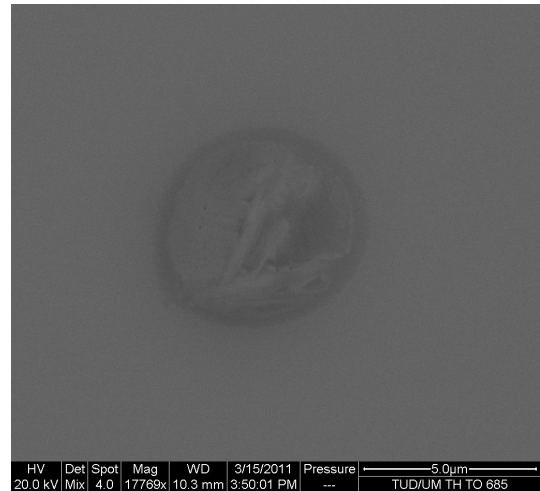
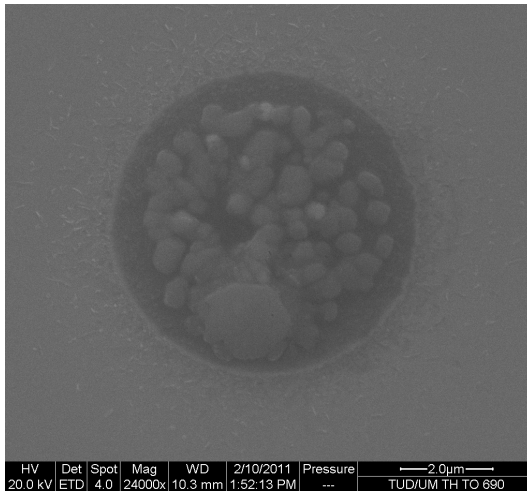


Abbildung 4.8.: Beispiele für Partikel aus der Klasse sekundär/gealtertes Seesalz (links) sulfathaltiges Partikel; (rechts) nitrathaltiges Partikel.

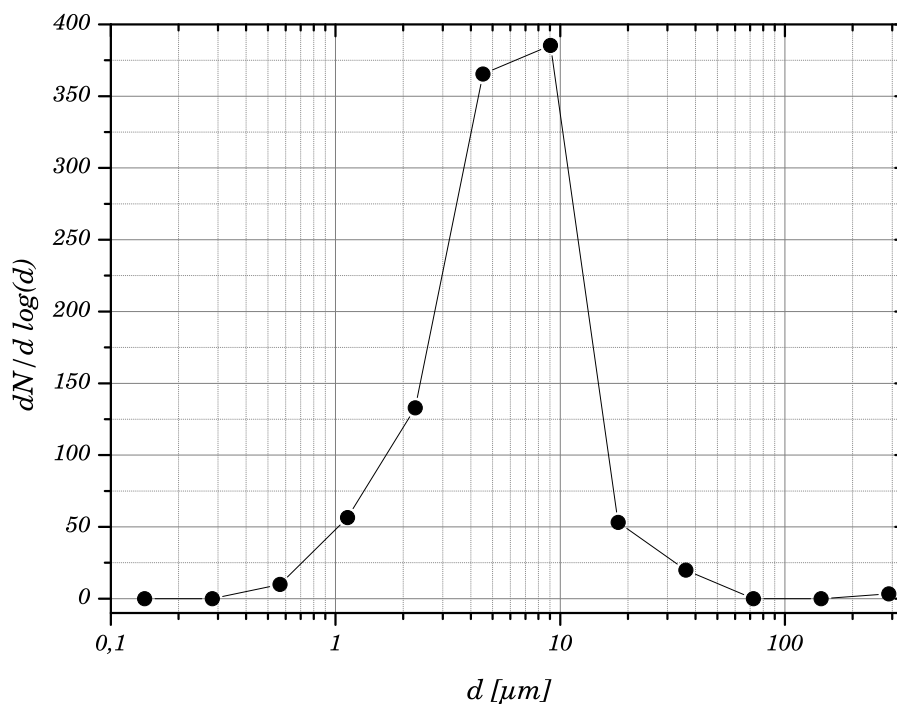


Abbildung 4.9.: Größenverteilung der Salzpartikel.

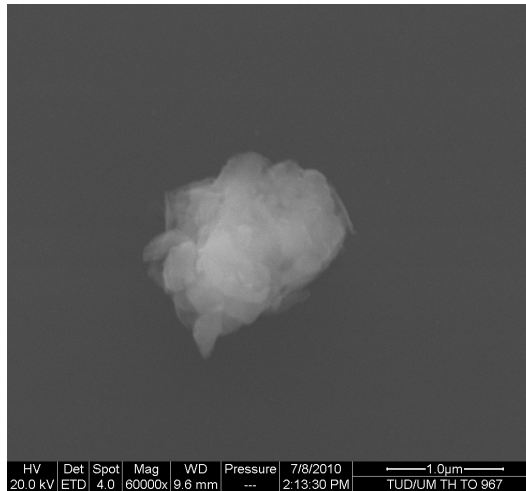
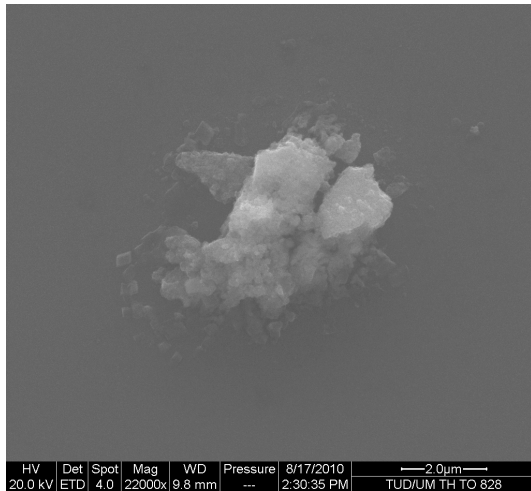


Abbildung 4.10.: Beispiele für Partikel aus der Klasse Metall/Metalloxyde (links) agglomeriertes Metall/Metalloxydpartikel; (rechts) Metall/Metalloxyd-Einzelpartikel.

kugelförmige Flugaschen, die aus Hochtemperaturprozessen stammen könnten, wurden nicht gefunden. Als Quellen kommen der KFZ-Verkehr, Kohlekraftwerke und metallurgische Prozesse in Frage (RODRIGUEZ-NAVARRO und SEBASTIAN (1996), SWIETLICKI et al. (1996), KULHUSCH et al. (2003) und VESTER (2006)).

Die untersuchten Metall/Metalloxydpartikel liegen in einem Größenbereich von 0,3-42,1 μm . Die mittlere Größe der Partikel (\bar{x}_{geom}) liegt bei 1,7 μm ($\sigma_{GSD} = 3,4$). Abbildung 4.11 zeigt die Größenverteilung der Metall/Metalloxyde.

Ruß

Ruß entsteht bei der unvollständigen Verbrennung von fossilen Brennstoffen und Biomasse (Wald- und Buschbrände, Holzverbrennung). Natürliche Quellen können im Probennahmegebiet jedoch ausgeschlossen werden und es kommt vorrangig der Verkehr als Ursprung der Partikel in Betracht. Gerade Dieselfahrzeuge ohne Partikelfilter stellen mit einem 10^5 mal höheren Ausstoß an Partikeln, verglichen mit modernen benzinbetriebenen Fahrzeugen, eine der Hauptquellen für Rußemissionen dar (HARRIS und MARICQ (2001)).

Die Klassifizierung als Ruß erfolgte vor allem nach morphologischen Kriterien. Rußpartikel besitzen eine sehr charakteristische Morphologie, die sich durch ihren kettenartigen Aufbau aus kleinen, im Durchschnitt 10-100 nm großen Primärteilchen, auszeichnet. Das EDX-spektrum von Rußpartikeln ist vor allem durch Kohlenstoff dominiert. Als Nebenbestandteil wurde häufig ein geringer Anteil Sauerstoff gefunden. Abbildung 4.12 zeigt zwei Rußpartikel, wie sie während dieser Arbeit gefunden wurden. Abbildung 4.12 links zeigt eine verzweigte Rußkette; die Primärteilchen sind deutlich zu erkennen. Durch Alterungsprozesse (Bildung von Coatings durch Kondensation und Adsorption auf ihrer Oberfläche) kompaktieren Rußagglomerate. Abbildung 4.12 rechts zeigt einen kompaktierten Rußpartikel. Durch starke Alterung kann die charakteristische Morphologie der Rußpartikel verloren gehen und die Partikel werden als kohlenstoffreich (C-reich) klassifiziert.

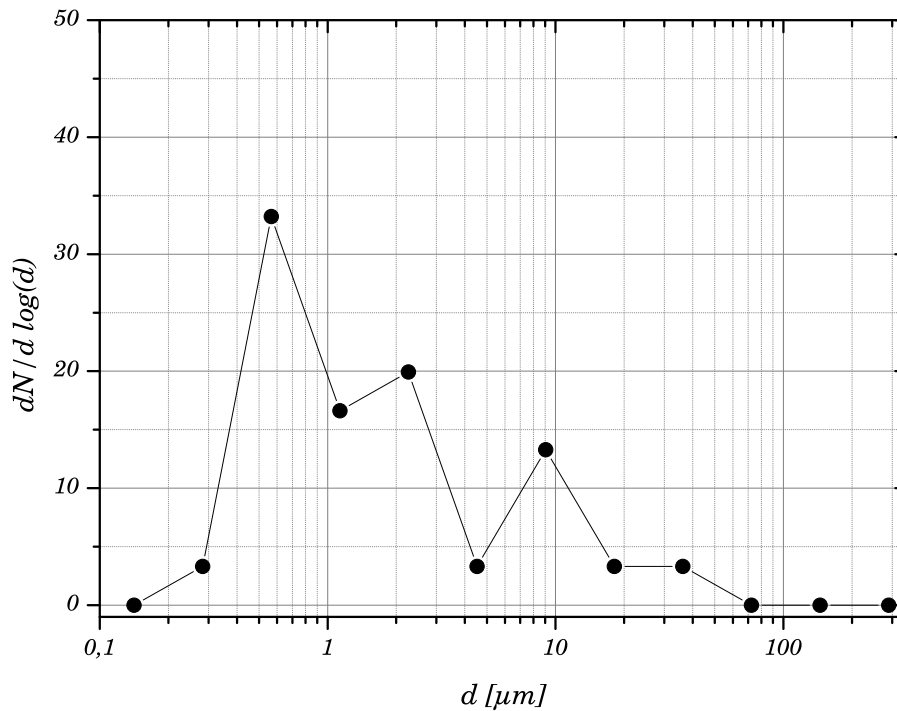


Abbildung 4.11.: Größenverteilung der Metall/Metalloxidpartikel.

Ca. 6% der untersuchten Partikel wurden als Ruß klassifiziert. Die Größe der Partikel liegt zwischen 0,2 und 3,5 μm mit einer mittleren Größe (\bar{x}_{geom}) von 0,7 μm ($\sigma_{GSD} = 1,9$). Abbildung 4.13 zeigt die Größenverteilung der Rußpartikel.

Biologische Partikel

Zu den biologischen Partikeln werden alle Aerosolbestandteile gezählt, die pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sind. Dies sind beispielsweise Pflanzenpollen, Sporen, Viren, Bakterien aber auch Bruchstücke von Pflanzen, sogenannter “Plant Debris” (z.B. Fasern). Biologische Partikel sind vornehmlich durch ihre Morphologie charakterisiert. Biologische Partikel zeigen oftmals sehr charakteristische, regelmäßige Oberflächenstrukturen und Muster, die sogar zur Bestimmung der Gattung des entsprechenden Organismus’ dienen können. Im EDX-Spektrum lassen sich neben Kohlenstoff als Hauptbestandteil jedoch auch charakteristische Elemente nachweisen, die sich aufgrund ihrer Rolle in biologischen Organismen als Marker für biologische Partikel heranziehen lassen. Zu diesen Elementen gehören vor allem Phosphor, Schwefel, Stickstoff und Kalium. Bei der Beobachtung im ESEM zeigen biologische Partikel oftmals Zersetzung bei Elektronenbeschuss. Biologische Partikel, die die charakteristische Morphologie und/oder chemische Zusammensetzung nicht aufweisen, wurden als kohlenstoffreich klassifiziert. Bei den in dieser Arbeit gefundenen biologischen Partikeln handelt es sich vornehmlich um “Plant Debris” oder um Pollen. Abbildung 4.14 zeigt zwei biologische Partikel, wie sie während dieser Arbeit gefunden wurden.

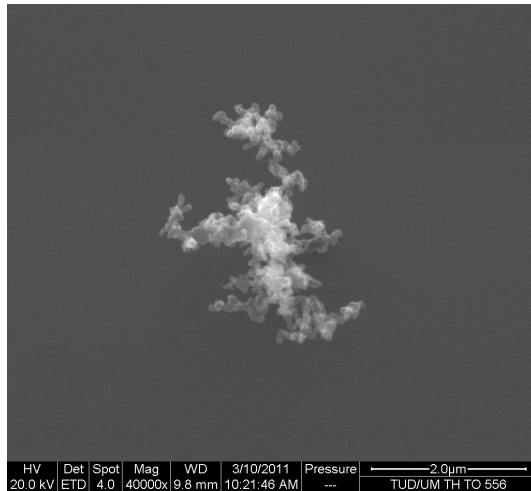
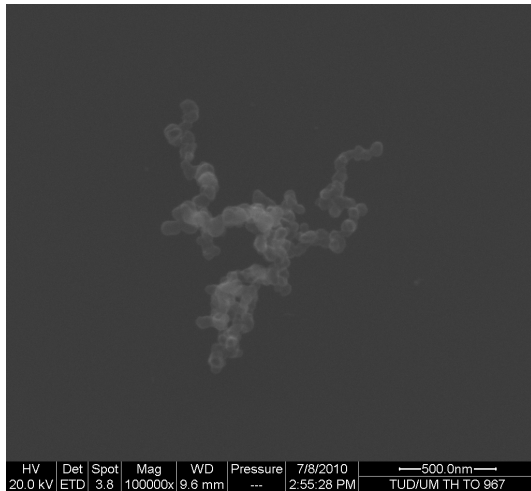


Abbildung 4.12.: Beispiele für Partikel aus der Klasse Ruß (links) verzweigte Rußkette; (rechts) kompaktiertes Rußagglomerat.

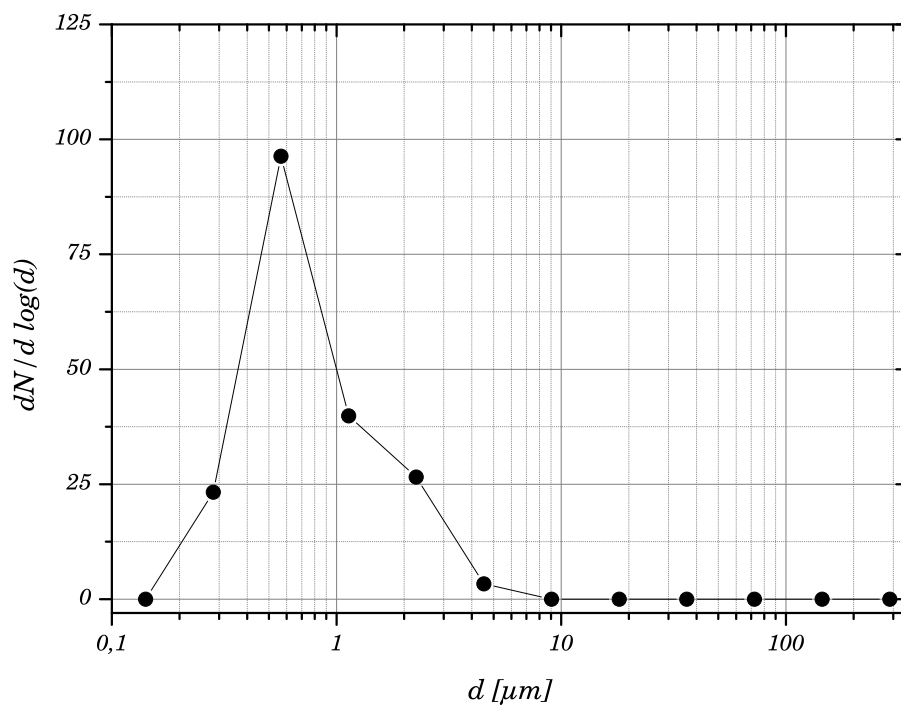


Abbildung 4.13.: Größenverteilung der Rußpartikel.

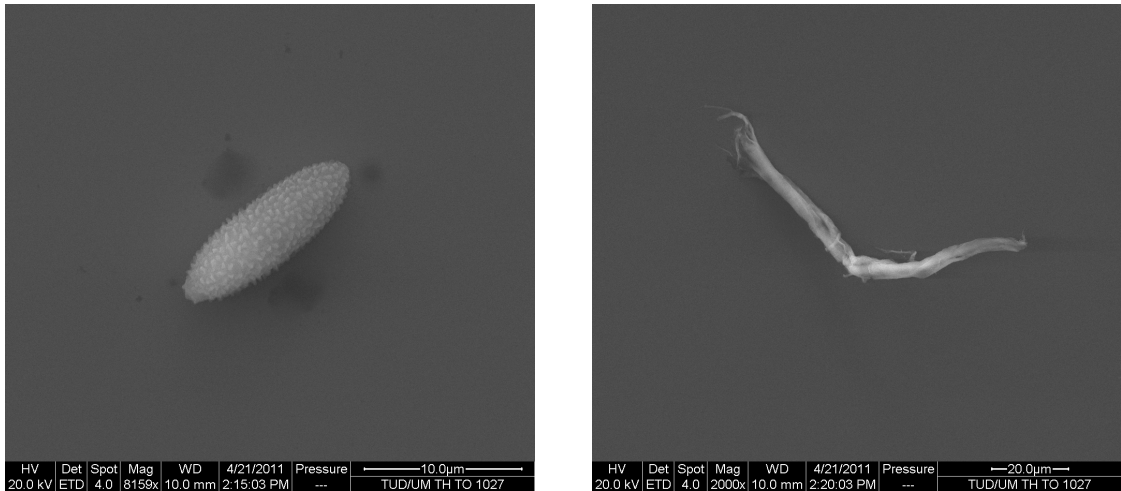


Abbildung 4.14.: Beispiele für Partikel aus der Klasse Biologisch (links) Pollen (rechts) pflanzliche Faser ("Plant Debris").

Ca. 19% der untersuchten Partikel wurden als biologisch klassifiziert. Die Partikel haben dabei eine Größe zwischen 0,7 und 283,7 μm mit einem mittleren Durchmesser (\bar{x}_{geom}) von 15,3 μm ($\sigma_{GSD} = 2,9$). Abbildung 4.15 zeigt die Größenverteilung der biologischen Partikel.

Kohlenstoffreiche Partikel (C-reich)

Als kohlenstoffreiche Partikel wurden alle Partikel klassifiziert, die nicht eindeutig als biologisch oder Ruß klassifiziert werden konnten. Hauptbestandteil ist Kohlenstoff. Hauptnebenbestandteil ist Sauerstoff. Es können aber auch andere Elemente als Nebenbestandteile auftreten. Die Morphologie ist von Partikel zu Partikel sehr verschieden und diente nicht zur Klassifikation. Abbildung 4.16 zeigt zwei Partikel, die als C-reich klassifiziert wurden.

Ca. 2% der untersuchten Partikel wurden als C-reich klassifiziert. Der Größenbereich umfasst dabei 0,3-171,7 μm bei einem mittleren Durchmesser (\bar{x}_{geom}) von 4,5 μm ($\sigma_{GSD} = 5,9$). Abbildung 4.17 zeigt die Größenverteilung der kohlenstoffreichen Partikel.

Aluminiumreiche/alumosilikatische Partikel

Aufgrund des Silizium-Substrats ergibt sich bei der Klassifizierung der silikatischen Partikel das Problem, dass das Silizium-Signal des EDX-Spektrums nicht zur Identifizierung der Partikel herangezogen werden kann. Dies führt dazu, dass beispielsweise nicht immer eindeutig zwischen Aluminiumoxid und einem Alumosilikat unterschieden werden kann. Die Morphologie bietet hierbei keinen Ansatzpunkt, da diese untereinander sehr ähnlich ist. Daher müssen diese beiden Partikelgruppen zusammengefasst werden.

In die Gruppe der aluminiumreichen/alumosilikatischen Partikel werden alle Partikel zusammengefasst, die als Hauptbestandteile Aluminium und Sauerstoff enthalten. Als Nebenbestandteile kommen hier vor allem Eisen, Magnesium, Calcium und Natrium vor. Von der Morphologie her stellen sich die Partikel als unregelmäßig geformte Einzelpartikel oder Agglomerate weniger Subpartikel dar. Oftmals zeigen die Par-

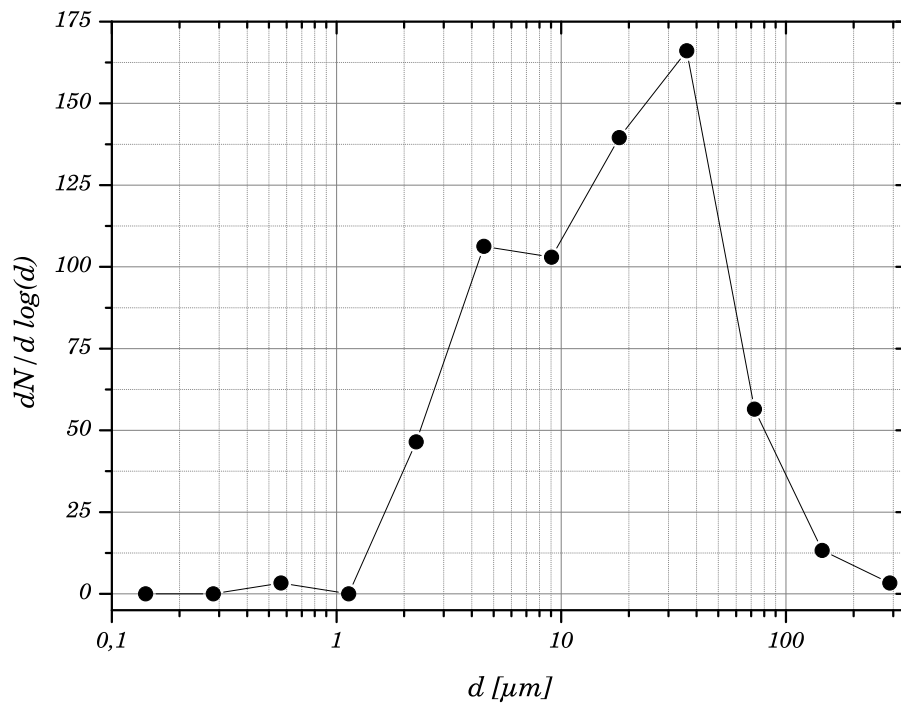


Abbildung 4.15.: Größenverteilung der biologischen Partikel.

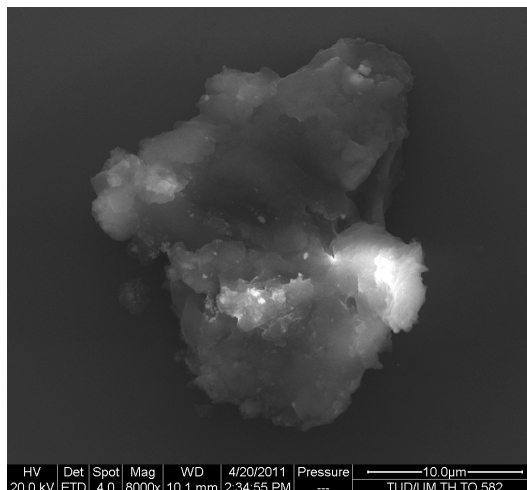
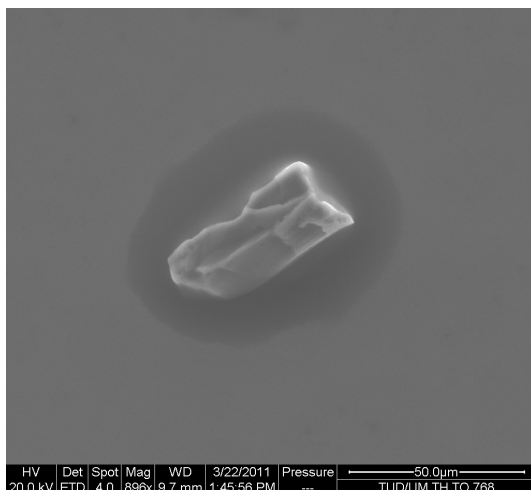


Abbildung 4.16.: Beispiele für Partikel aus der Klasse kohlenstoffreiche Partikel.

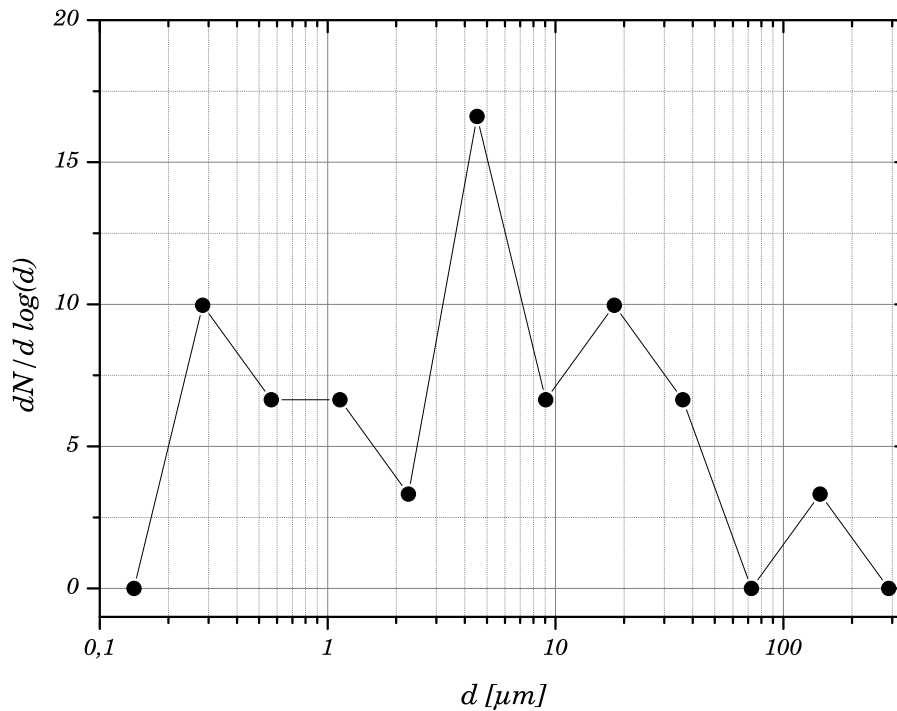


Abbildung 4.17.: Größenverteilung der kohlenstoffreichen Partikel.

tikel im Randbereich eine stufenartige Morphologie, die auf einen schichtartigen Aufbau der Partikel und damit auf das Vorliegen von Tonmineralen hinweist (siehe Abbildung 4.18 rechts).

Die Klasse der aluminiumreichen/alumosilikatischen Partikel ist somit geogenen Quellen zuzuweisen. Derartige Mineralstäube werden in großem Maße aus den Wüstenregionen Nordafrikas (Sahara und Bodele-Senke) emittiert (TODD et al. (2007)) und durch direkten oder indirekten Transport bis in das Probennahmegebiet transportiert (AVILA et al. (1997), LITTMANN (1991), KAUFMANN und KOREN (2005)). Des Weiteren kommt es bei Vulkanausbrüchen zur Emission von großen Mengen von Aschen, der sich ebenfalls an der Probennahmestation in dieser Partikelklasse wiederfinden (BINGEMER et al. (2012)) Obwohl der Anteil an Erdkrustenanteilen am Gesamtaerosol an der Probennahmestation nur etwa 8,3% beträgt (QUASS und KUHNBUSCH (2008)), bildet er mit über 25% eine der Hauptkomponenten des untersuchten eisbildenden Aerosols aus.

Etwa 25% der untersuchten Partikel wurden als aluminiumreich/alumosilikatisch klassifiziert. Die Partikel liegen in einem Größenbereich von 0,1-10,3 μm bei einem mittleren Durchmesser (\bar{x}_{geom}) von 3,3 μm ($\sigma_{GSD} = 2,8$). Abbildung 4.19 zeigt die Größenverteilung der aluminiumreichen/alumosilikatischen Partikel.

Calcium- und Magnesiumcarbonate

Die Klasse der Calcium- und Magnesiumcarbonate umfasst alle von Calcium und Magnesium dominierten Partikel mit Kohlenstoff und Sauerstoff als weitere Hauptbestandteile. Die Partikel stellen sich entweder

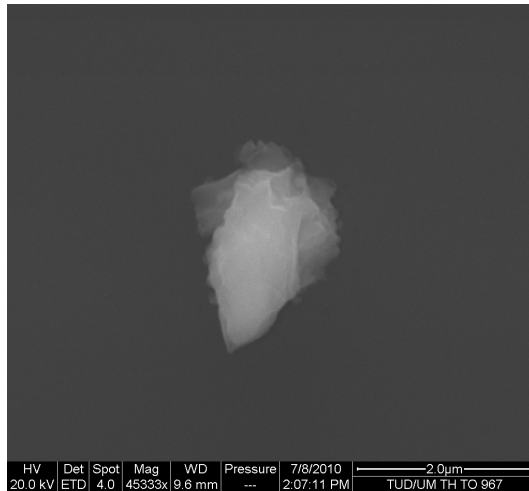
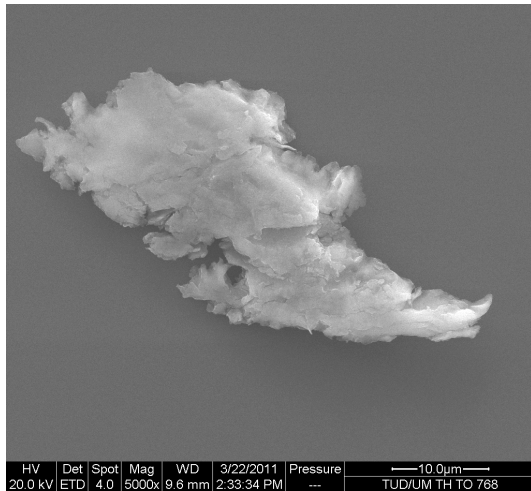


Abbildung 4.18.: Beispiele für Partikel aus der Klasse Aluminiumreiche/alumosilikatische Partikel (links) Bestandteile: O, Al, Si; (rechts) Bestandteile: O, Na, Mg, Al, Si, Ca, Fe.

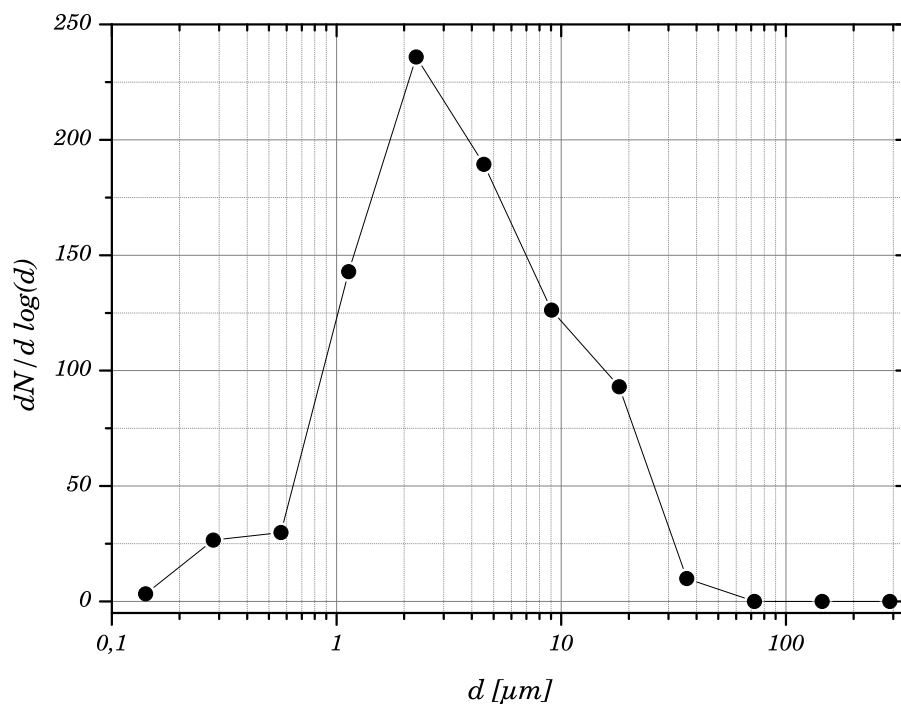


Abbildung 4.19.: Größenverteilung der aluminiumreichen/alumosilikatischen Partikel.

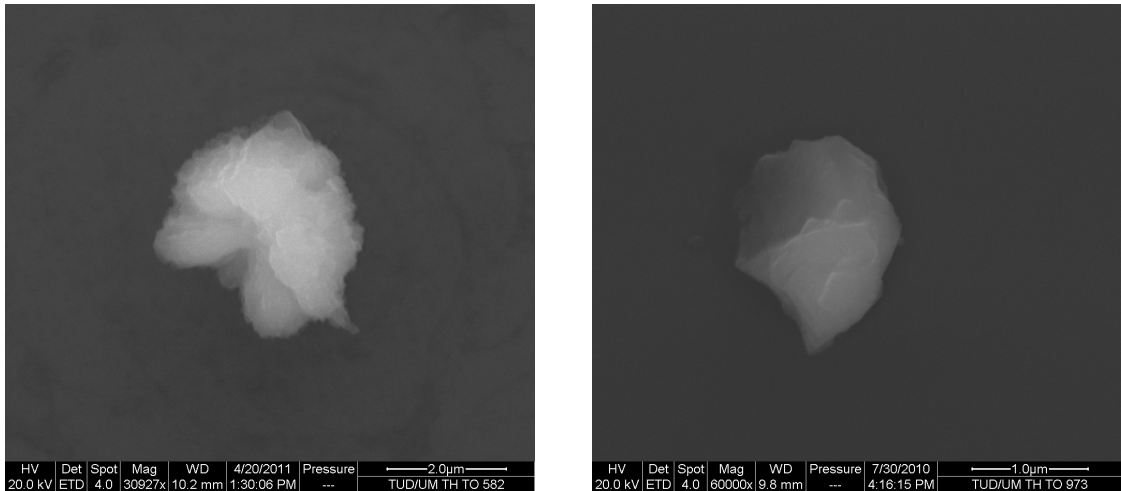


Abbildung 4.20.: Beispiele für Partikel aus der Klasse Calcium- und Magnesiumcarbonate.

als unregelmäßig geformte Einzelpartikel oder vereinzelt auch als Agglomerate aus mehreren kleineren Partikeln dar. Abbildung 4.20 zeigt zwei Partikel dieser Klasse.

Als Quelle für Calcium- und Magnesiumcarbonate (Calcit/Dolomit, Feldspat) sind auch hier (siehe Abschnitt aluminiumreiche/alumosilikatische Partikel) Regionen in Nordafrika zu nennen (MORENO et al. (2006), KRUEGER et al. (2004), COZ et al. (2009) und AVILA et al. (1997)).

Ca. 9% der untersuchten Partikel wurden als Calcium- und Magnesiumcarbonat klassifiziert. Die Größe der Partikel liegt im Bereich von $0,3\text{--}52,5\text{ }\mu\text{m}$ mit einem mittleren Durchmesser (\bar{x}_{geom}) von $3,4\text{ }\mu\text{m}$ ($\sigma_{GSD} = 2,5$). Abbildung 4.21 zeigt die Größenverteilung der Calcium- und Magnesiumcarbonate.

Calciumsulfat

Diese Klasse umfasst alle Partikel die im EDX von Calcium, Schwefel und Sauerstoff dominiert werden. 60% dieser Partikel stellen sich als Nadeln oder Agglomeraten aus nadeligen Kristallen dar (siehe Abbildung 4.22. Die restlichen Partikel sind von unterschiedlicher Morphologie.

Hauptquelle für Calciumsulfat-Partikel ist die Rauchgasentschwefelung bei der Kalkmilch, fein versprüht, zur Bindung von Schwefeldioxid benutzt wird (HOORNAERT et al. (1996)). Neben dieser Quelle kommen die Verwitterung von Baustoffen (SCHIAVON et al. (2004), RODRIGUEZ-NAVARRO und SEBASTIAN (1996)) und die Prozessierung von Carbonatpartikeln in Wolken (XHOFFER et al. (1991)) in Frage.

Etwa 1,5% der Partikel wurden als Calciumsulfat klassifiziert. die Größe der Partikel liegt im Bereich von $0,9\text{--}32,5\text{ }\mu\text{m}$ mit einem mittleren Durchmesser (\bar{x}_{geom}) von $2,7\text{ }\mu\text{m}$ ($\sigma_{GSD} = 3,1$). Abbildung 4.23 zeigt die Größenverteilung der Calciumsulfat-Partikel.

Siliziumdioxid (SiO_2)

Als Siliziumdioxid (SiO_2) wurden Partikel klassifiziert, die außer Sauerstoff und Silizium kein Signal im EDX-Spektrum zeigen. Ca. 1,5% der untersuchten Partikel wurden als SiO_2 klassifiziert. Die SiO_2 -Partikel waren sämtlich unregelmäßig geformt (siehe Abbildung 4.24). Sphärische Partikel, die aus Hochtempera-

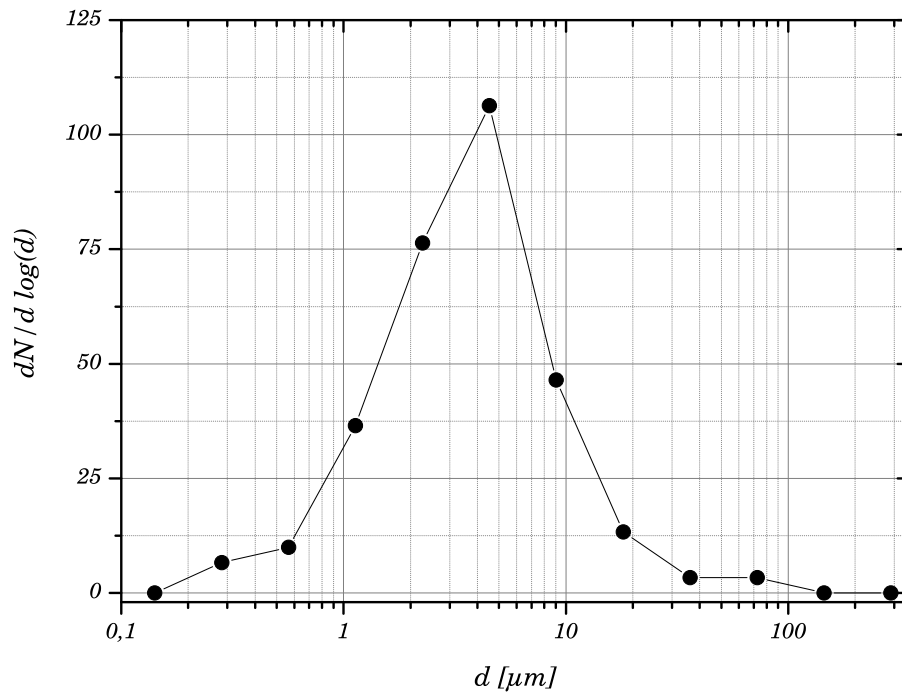


Abbildung 4.21.: Größenverteilung der Calcium- und Magnesiumcarbonat-Partikel.

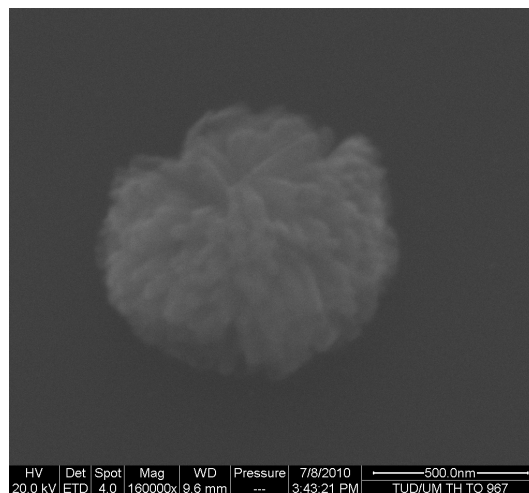


Abbildung 4.22.: Beispiele für Partikel aus der Klasse Calciumsulfat (links) Calciumsulfat-Nadel; (rechts) agglomeriertes Calciumsulfat-Partikel.

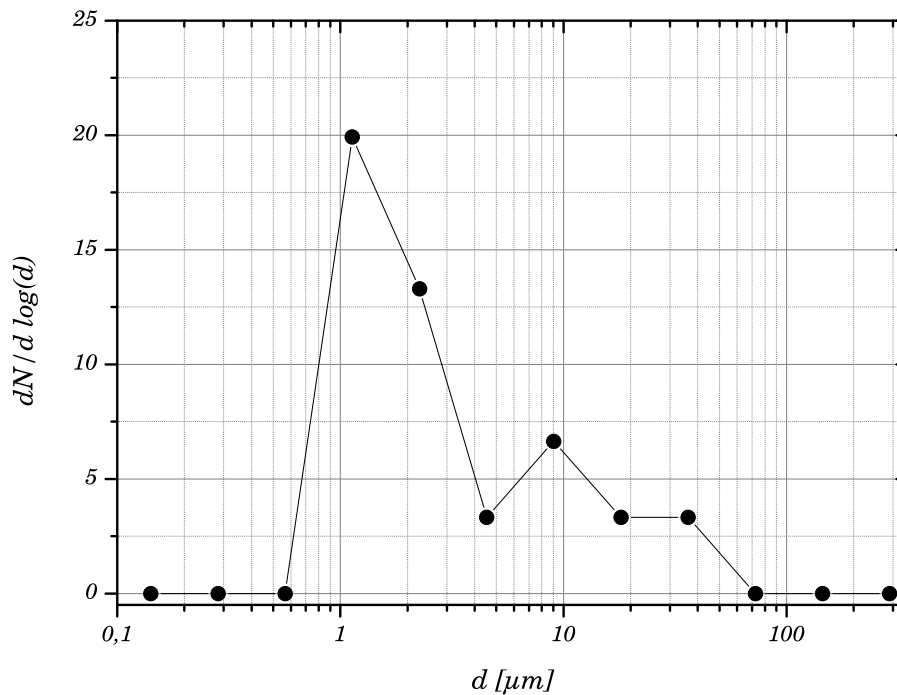


Abbildung 4.23.: Größenverteilung der Calciumsulfat-Partikel.

turprozessen stammen könnten, wurden nicht gefunden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die gefundenen SiO_2 -Partikel aus geogenen Quellen stammen (Coz et al. (2009)).

SiO_2 -Partikel wurden in einem Größenbereich von $0,6\text{--}18,4\text{ }\mu\text{m}$ mit einem mittleren Durchmesser (\bar{x}_{geom}) von $2,9\text{ }\mu\text{m}$ ($\sigma_{GSD} = 2,6$) gefunden. Abbildung 4.25 zeigt die Größenverteilung der SiO_2 -Partikel.

Mischungen und Andere

Als Mischungen wurden Partikel klassifiziert, die in keine der anderen Klassen eingruppiert werden konnten, da sie entweder aus intern gemischten Partikeln, oder aus Agglomeraten mehrerer, chemisch verschie-

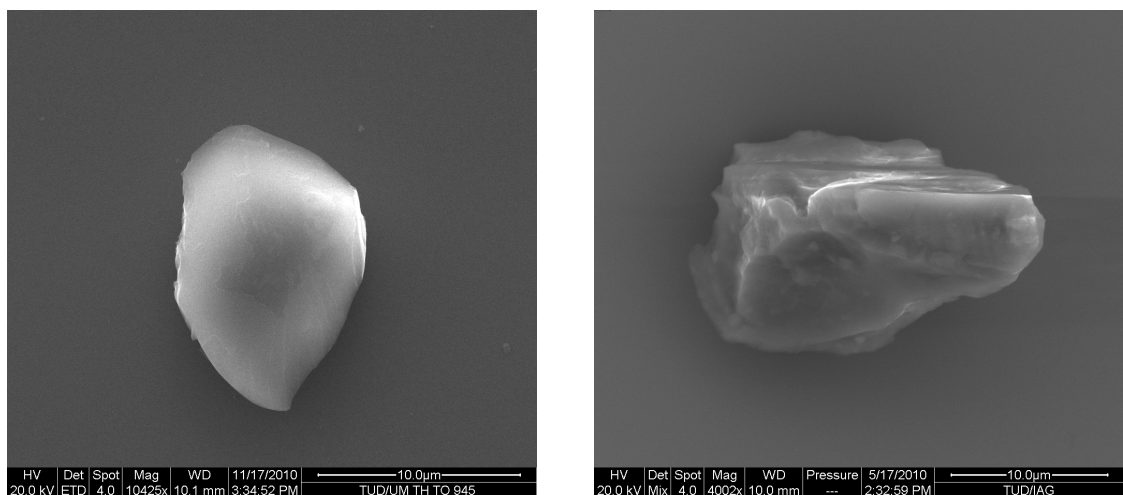


Abbildung 4.24.: Beispiele für Partikel aus der Klasse Siliziumdioxid.

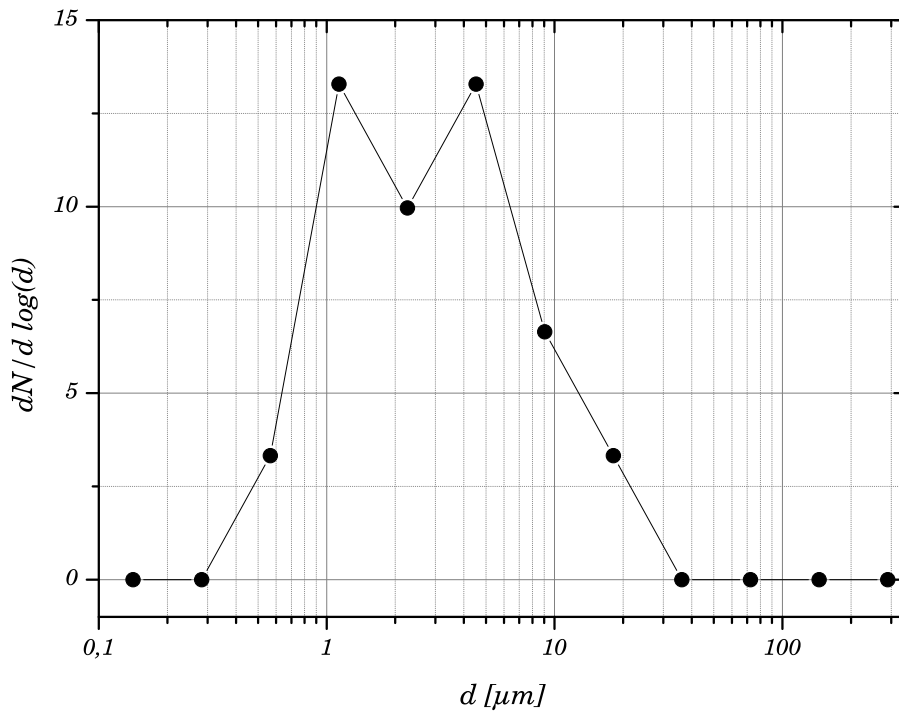


Abbildung 4.25.: Größenverteilung der SiO₂-Partikel.

dener Partikel zusammengesetzt sind. Morphologie und chemische Zusammensetzung der Partikel weist bei den meisten Partikeln auf einen geogenen Ursprung hin. Etwa die Hälfte der Partikel in dieser Klasse stellen Mischungen aus Carbonaten und aluminiumreichen Bestandteilen dar. Der Rest fällt auf calciumreiche Partikel in Begleitung verschiedener Nebenbestandteile, Mischungen unter Beteiligung biologischen Materials, eisenreiche Mischungen, Mischungen aus Salzen mit mineralischen Bestandteilen und nicht näher klassifizierbare komplexe Mischungen.

Die Klasse der gemischten Partikel stellt 3,2% der untersuchten Partikel in einem Größenbereich von 0,8-85,1 μm mit einem mittleren Durchmesser (geometrisches Mittel) von 12,2 μm ($\sigma_{GSD} = 3,3$). Abbildung 4.27 zeigt die Größenverteilung der Mischungen.

Artefakte

Als Artefakte werden diejenigen Partikel bezeichnet, die nicht aus der Atmosphäre stammen, sondern bei der Probennahme beispielsweise durch Abrieb der Probennahmeapparatur oder anderen Teilen, die an der Probennahme beteiligt waren, entstehen. 2,3% der untersuchten Partikel wurden als Artefakt identifiziert. Dabei handelt es vor allem um Siliziumbruchstücke, die vom Siliziumsubstrat (Probenträger) stammen. Außerdem wurden vereinzelt Stahlpartikel (Spähne) aus dem Ansaugtrakt und Goldpartikel von den Korona-Drähten des elektrostatischen Abscheiders gefunden (siehe Abbildung 4.28). Die Artefakte bleiben bei der Berechnung der prozentualen Anteile im Vorherigen und Nachfolgenden unberücksichtigt.

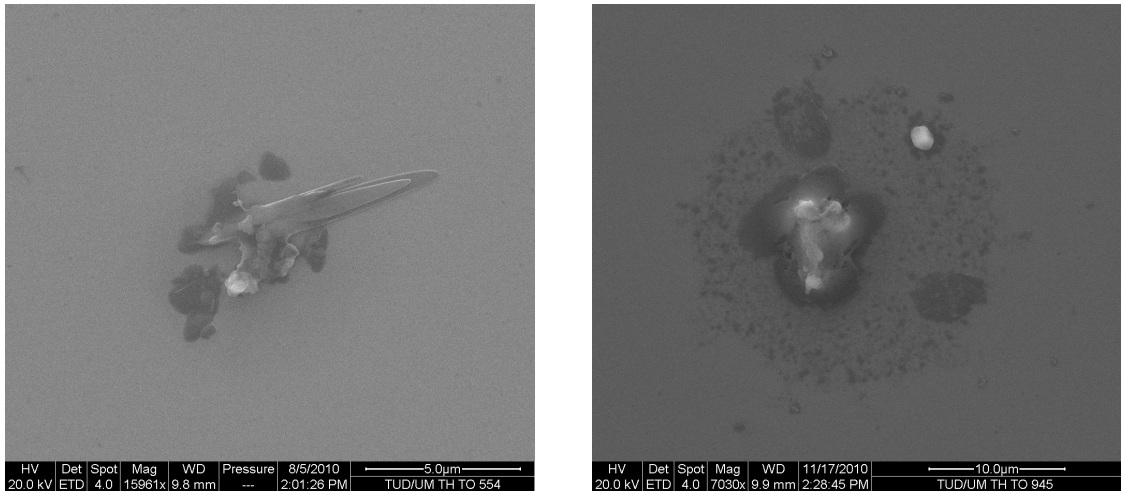


Abbildung 4.26.: Beispiele für Partikel aus der Klasse Mischungen/Andere.

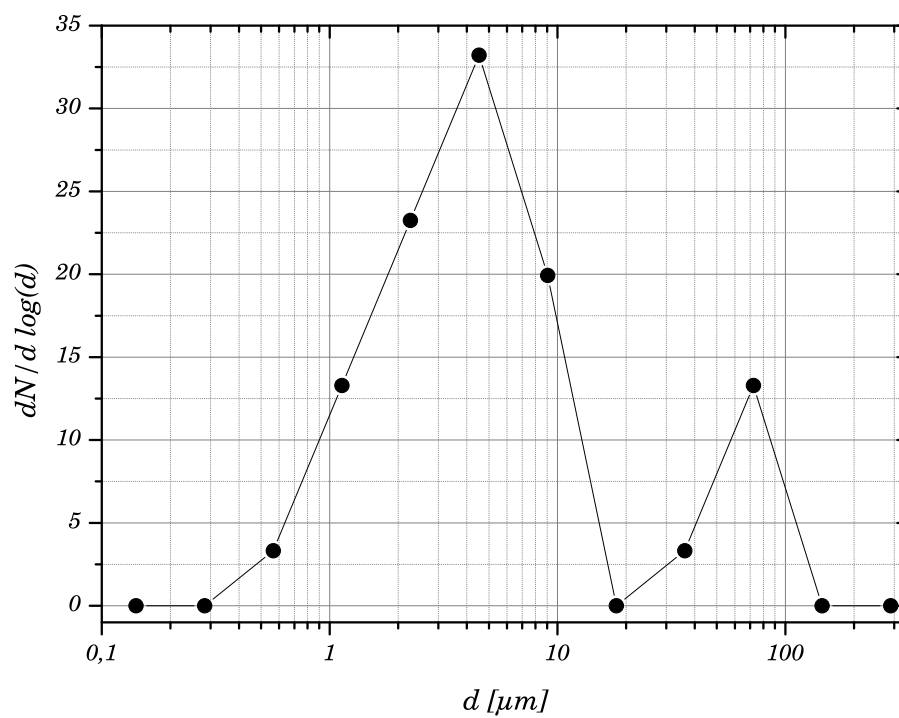


Abbildung 4.27.: Größenverteilung der gemischten Partikel.

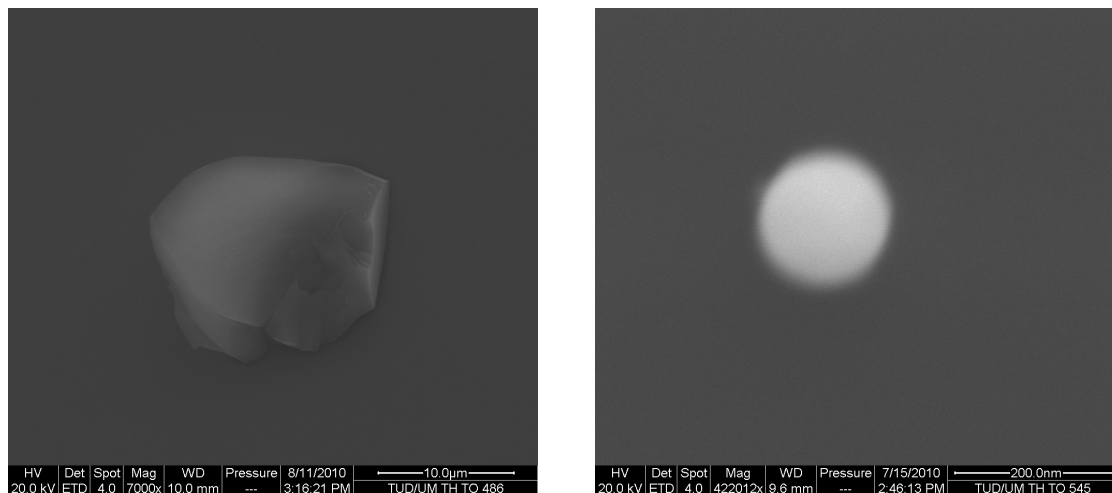


Abbildung 4.28.: Beispiele für Partikel aus der Klasse der Artefakte (links) Silizium-Partikel; (rechts) Goldpartikel.

4.4.3 Partikel aus der Klasse sekundär/gealtertes Seesalz als Eiskeime

Die Partikelklasse sekundär/gealtertes Seesalz macht etwa 30% der gesamten untersuchten Partikel aus. Typischerweise sind lösliche Partikel eher schlechte Eiskeime (z.B. TWOHY und POELLOT (2005)), dennoch werden lösliche Partikel in verschiedenen Studien als Eiskeime identifiziert (siehe unten). Deshalb solle an dieser Stelle die Rolle der Partikel aus dieser Gruppe etwas genauer betrachtet werden.

CHEN et al. (1998)) identifizierten bei der Untersuchung von Eiskeimresiduen ca. 10% Sulfatpartikel als Eiskeime. CZICZO et al. (2004) betrachten in ihrer Studie die Partikelgruppen SKON (Sulfate, organische Fragmente, K^+ und NO^+) und Seesalz getrennt voneinander. Dabei macht die Gruppe SKON zwischen 8% und 91% und Seesalzpartikel zwischen 2% und 26% aus. TWOHY und POELLOT (2005) berichten über 31% Salze und 9% Sulfate (kleine Eiskeimresiduen) bzw. 30% Salze und 6% Sulfate (große Eiskeimresiduen). PRATT et al. (2009) identifizierten 9% Salz. Sämtliche Autoren heben dabei hervor, dass die gefundenen Partikelresiduen homogen gefroren sind und durch Mechanismen wie Konvektion und Scavenging in die Bereiche verbracht wurden, in denen heterogene Nukleation vorherrscht. Versuche im ESEM mit Natriumchlorid bei Temperaturen von ca. -18°C zeigen, dass auch bei diesen Temperaturen zunächst Deliquescenz an den Partikeln auftritt. Diese Beobachtung lässt sich auf die Vorgänge in FRIDGE übertragen. WISE et al. (2012) berichten zwar über heterogene Nukleation an hydratisierten Natriumchloridpartikeln ($\text{NaCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), diese findet jedoch nur bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb ca. -33°C statt, also weit unterhalb der Temperatur, die in FRIDGE zur Aktivierung genutzt wird. Oberhalb dieses Temperaturbereiches kommt es demnach zur Deliquescenz der NaCl-Partikel.

Es ist daher davon auszugehen, dass die als sekundär/gealtertes Seesalz identifizierten Partikel vor der Eisbildung als Tropfen vorlagen. Diese Annahme wird auch durch die Tatsache untermauert, dass diese Partikel eine Halo, also den Partikel kreisförmig umgebende Spuren (zu altgr. $\alpha\lambda\omega\varsigma$ = Hof um Sonne/Mond), aufweisen. Aufgrund des Designs von FRIDGE können lediglich Depositionsgefrieren und Kondensationsgefrieren stattfinden (vergl. Abschnitt 2.2). Die Bedingungen in FRIDGE sind nicht geeignet, flüssige Tropfen homogen zu Eis nukleieren zu lassen. Heterogene Nukleation (z.B Kontaktgefrieren unter Beteiligung eines

Partikels) ist aufgrund des statischen Designs der Kammer nicht möglich. Für homogene Nukleation sind die Temperaturen nicht niedrig genug.

Eine weitere mögliche Ursache für Dominanz von löslichen Partikeln in den vorliegenden Daten ist, dass bereits die deliqueszierenden Partikel als Tropfen vom Detektionssystem in FRIDGE als Eiskeim gezählt werden. Um dies auszuschließen, wurde das Detektionssystem von FRIDGE dahingehend modifiziert, dass nun flüssige Tropfen von festen Eiskristallen unterschieden werden können.

Unabhängig davon, welcher der postulierten Mechanismen vorliegt, muss man davon ausgehen, dass die als sekundär/gealtertes Seesalz identifizierten Partikel nicht an einer partikelinduzierten heterogenen Nukleation beteiligt waren. Diese Partikelklasse wird daher als Artefakt angesehen und im Folgenden nicht weiter diskutiert. Dennoch enthält Anhang A auf Seite 81 sämtliche im Folgenden diskutierten Diagramme und Tabellen nochmals unter Berücksichtigung der Klasse sekundär/gealtertes Seesalz.

4.4.4 Partikelgruppenanteile

Tabelle 4.3 und Diagramm 4.29 zeigt die Gesamtzusammensetzung der untersuchten Eiskeime. Die Gesamtzusammensetzung wird von der Klasse der aluminiumreichen/Alumosilikate und der biologischen Partikel dominiert. Fasst man die Klassen geogenen Ursprungs (Al-reiche/Alumosilikate, Ca-/Mg-Carbonate und SiO_2) zusammen, so ergibt sich für Partikel geogenen Ursprungs ein Gesamtanteil von über 50%. Zieht man die biologischen Partikel hinzu, entstammen ca. 80% der Partikel aus natürlichen Quellen. Die restlichen Partikel entstammen vorrangig anthropogenen Quellen, obwohl hier ein zumindest teilweise natürlicher Ursprung nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

QUASS und KUHNBUSCH (2008) untersuchten im Auftrag des hessischen Umweltministeriums die chemische Zusammensetzung der PM_{10} Staubfraktion in Hessen. Für die Station Kleiner Feldberg ermittelten die Autoren nach Faktorenanalyse für die Fraktion Erdkruste/Al, die neben Aluminium hauptsächlich die Komponenten Magnesium, Kalium, Calcium, Eisenoxid und Natrium beinhalten, einen Anteil von 8,3%. EBERT (2000) untersuchte die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols am Kleinen Feldberg mittels hochaufgelöster Rasterelektronenmikroskopie und ermittelt für die als geogen einzustufenden Partikelgruppen Silikat und SiO_2 insgesamt einen Anteil von ca. 21%.

Im Vergleich mit den vorliegenden Ergebnissen lässt sich daraus schließen, dass die Eiskeimkonzentration durch Partikel geogenen Ursprungs dominiert wird, und zudem angereichert gegenüber dem Gesamtaerosol vorliegen. Dies steht auch im Einklang mit der Literatur, in der geogene Partikel, vornehmlich aus long-range-transport, als sehr gute Eiskeime beschrieben sind (PRATT et al. (2009), ZIMMERMANN et al. (2007), DEMOTT et al. (2003), KAMPHUS et al. (2010)).

Auch die zweithäufigste Partikelklasse unter den Eiskeimen liegt im Vergleich zur Gesamtzusammensetzung in angereicherter Form vor. So ermittelte EBERT (2000) für die Klasse der biologischen Partikel einen Gesamtanteil von nur ca. 3%. PRATT et al. (2009) identifizierten in ihrer Studie unter den untersuchten Eis-Residualpartikeln einen Anteil von 33% als biologisches Material, und somit als ein Hauptbestandteil des in dieser Studie untersuchten Materials. PRENNI et al. (2009) führten in ihrer Studie 16-76% der gefundenen Eiskeime auf biologische Partikel zurück.

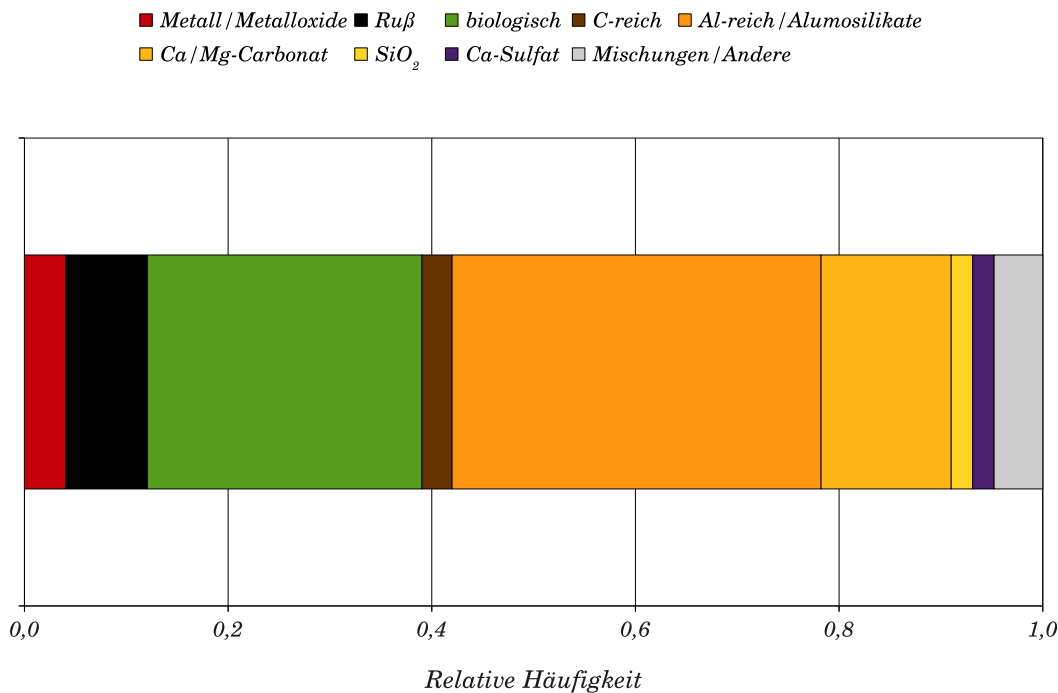


Abbildung 4.29.: Relative Partikelklassenanteile aller Partikel (n=712).

Die Rolle von Rußpartikeln bei der heterogenen Nukleation wird kontrovers diskutiert. So weisen PRATT et al. (2009) und KAMPHUS et al. (2010) Ruß als Eis-Residualpartikel nach, jedoch mit wesentlich geringeren Anteilen (4% resp. 2%) als in dieser Arbeit. FRIEDMAN et al. (2011) sehen jedoch keinen Beweis für heterogene Nukleation an frischen Rußpartikeln und nur geringe Eiskeimaktivität für oberflächenmodifizierte Rußpartikel. Dies wird durch frühere Studien von DYMARSKA et al. (2006), DEMOTT et al. (1999) und MÖHLER et al. (2005) untermauert. GORBUNOV et al. (2001) und DIEHL und MITRA (1998) weisen hingegen auf die hohe Eiskeimaktivität von Rußpartikeln hin.

4.4.5 Partikelgröße

Abbildung 4.30 zeigt die Gesamtgrößenverteilung aller untersuchter Partikel. Sie ist durch einen lognormalen Kurvenverlauf gekennzeichnet. Es wurden Partikel in einem Größenbereich von 109 nm (Ruß) bis 284 μm (biologisch) gefunden. Die Größenverteilung ist unimodal und hat ein Maximum bei 4,5 μm . Der geometrische Mittelwert der Größenverteilung liegt bei 4,6 μm ($\sigma_{GSD} = 20,6$). Abbildung 4.31 zeigt die Gesamtgrößenverteilung im Vergleich mit ihren Hauptbestandteilen. Die Partikelklassen Al-reich/Alumosilikate, Ca/Mg-Carbonat und SiO₂ wurden zur Klasse “geogen” zusammengefasst. Wie zu erkennen ist, wird die Gesamtgrößenverteilung von den geogenen Partikeln dominiert. Die Klasse biologischer Partikel ist für die angedeutete rechtsseitige Schulter der Gesamtgrößenverteilung verantwortlich.

Abbildung 4.32 zeigt die relativen Partikelklassenanteile in verschiedenen Größenklassen. Die Abbildung macht deutlich, in welchen Größenbereichen und in welchem Umfang die einzelnen Partikelklassen vorliegen. Mit Ausnahme der Rußpartikel kommen alle Partikelklassen über den gesamten Größenbereich

Tabelle 4.3.: Relative und absolute Partikelklassenanteile aller Partikel und deren Konfidenzintervalle ohne Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sekundär/gealtertes Seesalz.

	n	%	LCL	UCL
Metall/Metalloxide	29	4,1	2,0	8,1
Ruß	57	8,0	4,8	13,0
biologisch	192	27,0	21,0	34,0
C-reich	21	2,9	1,3	6,6
Al-reich/Alumosilikate	258	36,2	29,5	43,6
Ca/Mg-Carbonat	91	12,8	8,6	18,5
SiO ₂	15	2,1	0,8	5,5
Ca-Sulfat	15	2,1	0,8	5,5
Mischungen/Andere	34	4,8	2,5	9,0
Summe	712			

¹ LCL = lower confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

² UCL = upper confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

verteilt vor, jedoch mit unterschiedlichen relativen Häufigkeiten. Erwartungsgemäß liegen Rußpartikel fast ausschließlich in der kleinsten Größenklasse vor. Die biologischen Partikel dominieren die oberen Größenklassen mit ansteigenden relativen Häufigkeiten über den gesamten Größenbereich. Dies entspricht ebenfalls den Erwartungen, da diese Klasse vorrangig mit langen Pflanzenfasern und Pollen populierte ist. Die Partikel aus der Klasse Metall/Metalloxid liegen zwar in fast allen Größenbereichen vor, sind jedoch in der kleinsten Größenklasse dreimal häufiger als in allen anderen Klassen. Partikel aus Klassen geogenen Ursprungs (Al-reich/Alumosilikate, Ca/Mg-Carbonate und SiO₂ nehmen in ihrer relativen Häufigkeit zu den oberen Größenklassen hin ab. Die verbleibenden Partikelklassen sind entweder nur in geringem Ausmaß vorhanden und/oder zeigen kaum Variabilität über den untersuchten Größenbereich.

Mit einem mittleren Durchmesser von 15,3 μm ist anzunehmen, dass ein Großteil der Partikel aus der Klasse "biologisch" aus lokalen Quellen stammt, während der Hauptteil der Partikel aus der Klasse "geogen" (mittlere Größe 3,3 μm ; $\sigma_{GSD} = 6,3$) auch aus long-range Transport stammt (Wüstenstaub, vgl. 2.1). Letzteres wird auch durch die hohe Korrelation der Größenklasse 2-3,6 μm (DREAM-Modell; NICKOVIC et al. (2001)) des Gesamtaerosols mit Eiskeimkonzentrationen sowohl bei einem ausgewiesenen Sahara-Dust-Event (26.05.2008 - 01.06.2008; KLEIN et al. (2010a)) als auch über einen längeren Zeitraum (April 2008 - Juni 2009; KLEIN (2011)) gestützt.

4.4.6 Jahreszeitliche Variabilität

Abbildung 4.33 zeigt die jahreszeitliche Variabilität der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Eiskeime. Die einzelnen Proben wurden nach ihrem Sammeldatum in Sommerproben (April - September) und Winterproben (Oktober - März) eingeteilt. Auf die Sommermonate entfallen 16 Proben mit insgesamt 620 Partikeln, auf die Wintermonate sieben Proben mit insgesamt 92 Partikeln. Diese Verteilung ist mit der Beprobungszeit zu erklären, in die zwei Sommerperioden, aber nur eine Winterperiode fallen. Außerdem ist die Eiskeimkonzentration in den Wintermonaten insgesamt wesentlich geringer als in den Sommermonaten, wie auch in Abbildung 4.7 auf Seite 47 zu erkennen ist. Am auffälligsten ist hier, dass die relative Häufigkeit der geogenen Partikel in den Sommermonaten wesentlich größer ist als in den Wintermonaten.

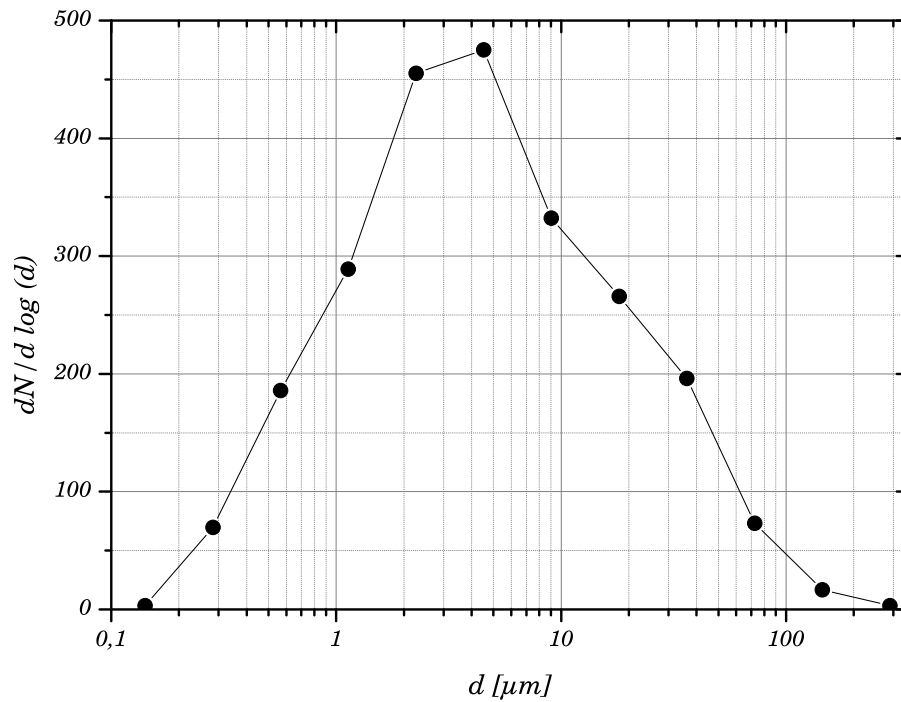


Abbildung 4.30.: Gesamtgrößenverteilung aller Partikel.

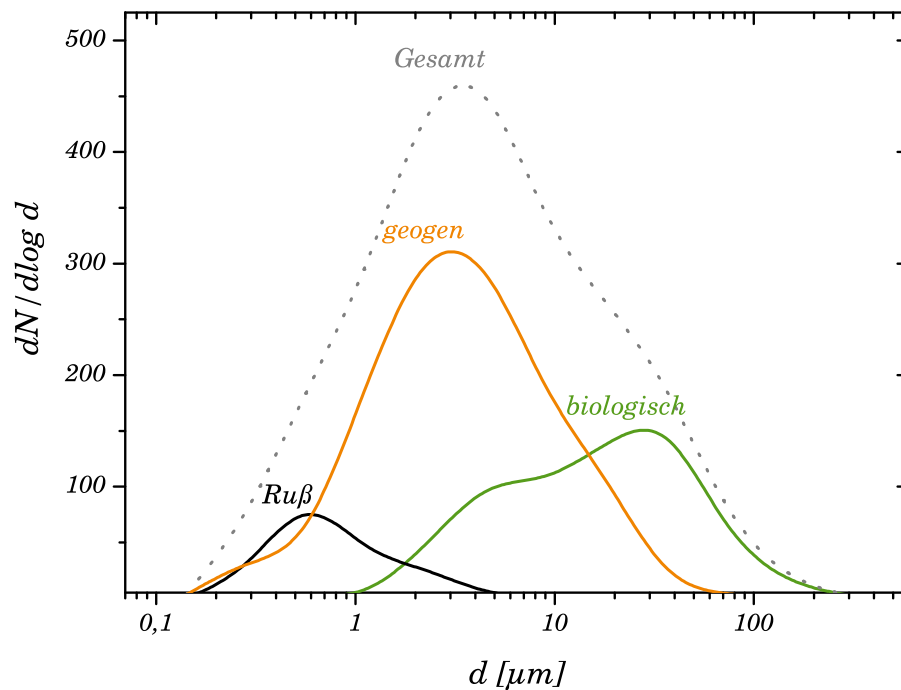


Abbildung 4.31.: Vergleich von B-Spline-interpolierten Größenverteilungen der Hauptkomponenten mit der Gesamtgrößenverteilung. Die Partikelklassen Al-reich/Alumosilikate, Ca/Mg-Carbonat und SiO_2 wurden zur Klasse "geogen" zusammengefasst.

Tabelle 4.4.: Relative und absolute Partikelklassenanteile in den verschiedenen Größenklassen und deren Konfidenzintervalle.

	[< 2µm]			[2 – 4µm]			[4 – 8µm]			[8 – 16µm]			[16 – 32µm]			[32µm <]		
	n	%	UCL	n	%	LCL	n	%	UCL	n	%	LCL	n	%	UCL	n	%	UCL
Metall/Metalloxide	18	8,8	3,6	4	2,7	0,5	4	3,0	0,5	2	2,4	0,3	0	0,0	16,4	1	1,7	23,1
Ruß	52	25,4	15,4	5	3,3	0,7	0	0,0	0,0	0	0,0	0,0	0	0,0	16,4	0	0,0	20,5
biologisch	2	1,0	0,1	17	11,3	4,6	45	33,3	19,8	23	27,7	13,1	59	74,7	88,7	46	76,7	91,1
C-reich	7	3,4	0,9	2	1,3	0,1	4	3,0	0,5	3	3,6	0,5	2	2,5	20,4	3	5,0	27,8
Al-reich/Alumosilikate	80	39,0	26,8	73	48,7	33,5	50	37,0	22,8	39	47,0	27,7	13	16,5	38,0	3	5,0	27,8
Ca/Mg-Carbonat	25	12,2	5,8	32	21,3	11,2	20	14,8	6,5	10	12,0	3,8	2	2,5	20,4	2	3,3	25,5
SiO ₂	6	2,9	0,7	5	3,3	0,7	1	0,7	0,0	2	2,4	0,3	1	1,3	18,5	0	0,0	20,5
Ca-Sulfat	10	4,9	1,5	0	0,0	0,0	3	2,2	0,3	0	0,0	0,0	1	1,3	18,5	1	1,7	23,1
Mischungen/Andere	5	2,4	0,5	12	8,0	2,7	8	5,9	1,6	4	4,8	0,9	1	1,3	18,5	4	6,7	30,0
Summe	205			150			135			83			79			60		

¹ LCL = lower confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

² UCL = upper confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

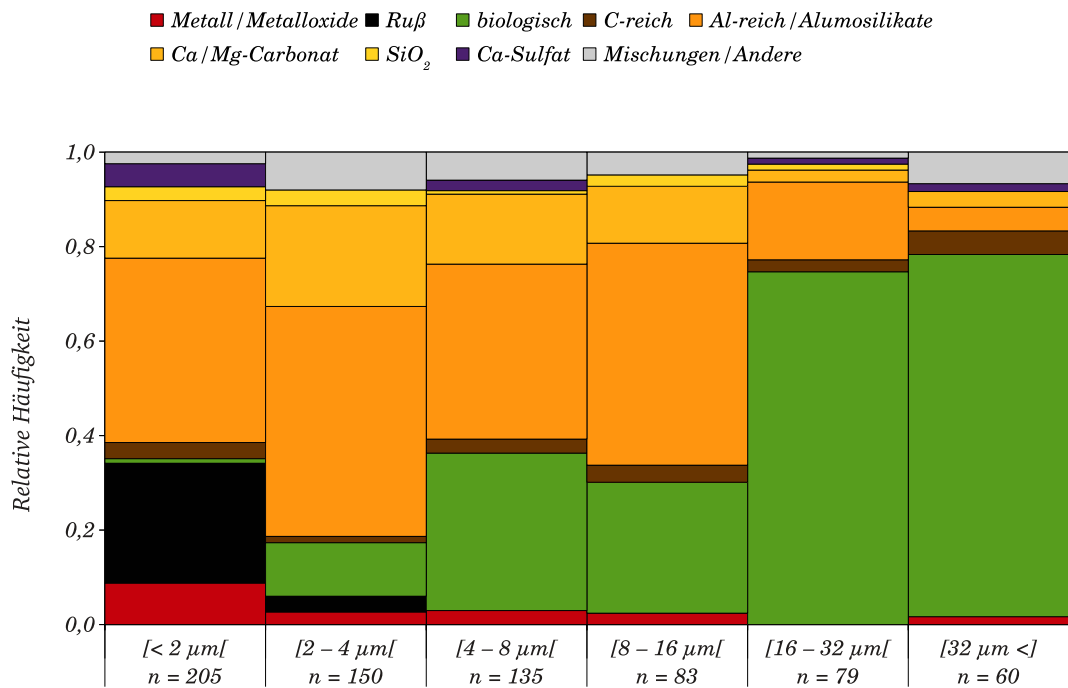


Abbildung 4.32.: Relative Partikelklassenanteile in den verschiedenen Größenklassen.

ten. Dies kann man in Übereinstimmung mit den vorherrschenden Wetterlagen in den Sommermonaten bringen, da es in diesen Monaten häufig zu sogenannten Desert-Dust-Events kommt. Weiterhin fällt auf, dass die relative Häufigkeit der Klasse der biologischen Partikel im Winter höher ist, als im Sommer. Dies verwundert zunächst, da man annehmen könnte, im Sommer würde aufgrund der Blüte der Pflanzen mit einem erhöhten Auftreten von Pollen zu rechnen sein. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass die Majorität der Partikel in der Klasse der biologischen Partikel in den Wintermonaten nicht aus Pollen sondern vornehmlich aus “Plant-Debris” besteht. Weiterhin ist in diesem Zusammenhang zu beachten, dass die relative Häufigkeit zwar ansteigt, die absolute Häufigkeit jedoch zurückgeht. Dieser Effekt ist auf die Eingangs bereits erwähnte generell geringere Eiskeimkonzentration in den Wintermonaten zurückzuführen. Insgesamt ist die jahreszeitliche Variabilität, trotz der Unterschiede, jedoch nicht besonders stark ausgeprägt.

■ Metall / Metalloxe ■ Ruß ■ biologisch ■ C-reich ■ Al-reich / Alumosilikate
■ Ca / Mg-Carbonat ■ SiO₂ ■ Ca-Sulfat ■ Mischungen / Andere

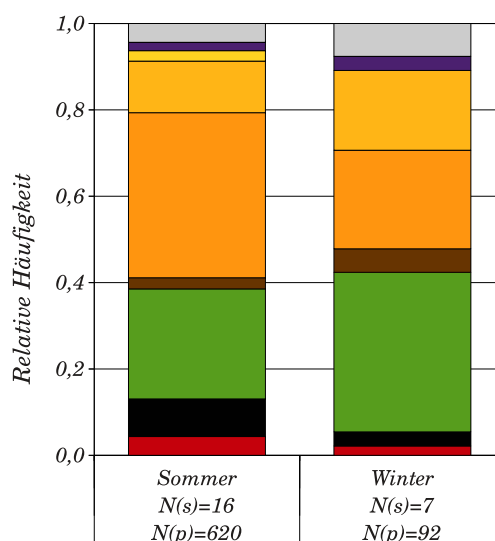


Abbildung 4.33.: Relative Partikelklassenanteile zu den verschiedenen Jahreszeiten. $N_{(s)}$ kennzeichnet die Probenanzahl, $N_{(p)}$ kennzeichnet die Partikelanzahl.

Tabelle 4.5.: Relative und absolute Partikelklassenanteile zu den verschiedenen Jahreszeiten und deren Konfidenzintervalle.

	Sommer				Winter			
	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL
Metall/Metalloxe	27	4,4	2,1	8,8	2	2,2	0,2	17,9
Ruß	54	8,7	5,2	14,2	3	3,3	0,5	19,5
biologisch	158	25,5	19,2	32,9	34	37,0	20,4	57,3
C-reich	16	2,6	1,0	6,5	5	5,4	1,1	22,6
Al-reich/Alumosilikate	237	38,2	30,9	46,1	21	22,8	10,3	43,2
Ca/Mg-Carbonat	74	11,9	7,7	18,0	17	18,5	7,6	38,5
SiO ₂	15	2,4	0,9	6,2	0	0,0	0,0	14,4
Ca-Sulfat	12	1,9	0,7	5,6	3	3,3	0,5	19,5
Mischungen/Andere	27	4,4	2,1	8,8	7	7,6	1,9	25,5
Summe	620				92			

¹ LCL = lower confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

² UCL = upper confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.



Literaturverzeichnis

- ALFARO, S.C., A. GAUDICHET, L. GOMES und M. MAILLÉ (1998). *Mineral aerosol production by wind erosion: aerosol particle sizes and binding energies*. Geophysical Research Letters, 25(7):991–994.
- ALMEIDA, S.M., C. PIO, M. FREITAS, M. REIS und M. TRANCOSO (2006). *Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution*. Science of the Total Environment, 368:663–674.
- ANDREAE, M.O. (1995). *Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels*. World Survey of Climatology, 16:347–398.
- ANDREAE, M.O., R. CHARLSON, F. BRUYNSEELS, H. STORMS, R. V. GRIEKEN und W. MAENHAUT (1986). *Internal mixture of sea salt, silicates, and excess sulfate in marine aerosols*. Science, 232(4758):1620.
- ANDREAE, M.O. und P. CRUTZEN (1997). *Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry*. Science, 276(5315):1052.
- AVILA, A., I. QUERALT-MITJANS und M. ALARCÓN (1997). *Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain*. Journal of Geophysical Research, 102(D18):21977–21.
- BAILEY, M. und J. HALLETT (2002). *Nucleation effects on the habit of vapour grown ice crystals from -18 to -42°C*. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 128(583):1461–1483.
- BARTH, H.G. und R. FLIPPEN (1995). *Particle size analysis*. Analytical Chemistry, 67(12):257–272.
- BERGERON, T. (1935). *On the physics of cloud and precipitation*. In: Proc. 5th Assembly UGGI Lisbon, Bd. 2, S. 156.
- BINGEMER, H., H. KLEIN, M. EBERT, W. HAUNOLD, U. BUNDKE, T. HERRMANN, K. KANDLER, D. MÜLLER-EBERT, S. WEINBRUCH, A. JUDT et al. (2012). *Atmospheric ice nuclei in the Eyjafjallajökull volcanic ash plume*. Atmospheric Chemistry and Physics, 12:857–867.
- BLANCHARD, DC und A. WOODCOCK (1957). *Bubble formation and modification in the sea and its meteorological significance*. Tellus, 9(2):145–158.
- BRAND, P., J. GEBHART, M. BELOW, B. GEORGI und J. HEYDER (1991). *Characterization of environmental aerosols on Heligoland Island*. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 25(3-4):581–585.
- BRINK, H. M. TEN (1998). *Reactive uptake of HNO₃ and H₂SO₄ in sea-salt (NaCl) particles*. Journal of Aerosol Science, 29:57–64.
- BRINK, H.M. TEN, C. KRUISZ, G. KOS und A. BERNER (1997). *Composition/size of the light-scattering aerosol in the Netherlands*. Atmospheric Environment, 31(23):3955–3962.

-
- BUCK, A.L. (1981). *New equations for calculating vapor pressure and enhancement factor*. Journal of Applied Meteorology, 20:1527–1532.
- BUNDKE, U., B. NILLIUS, R. JAENICKE, T. WETTER, H. KLEIN und H. BINGEMER (2008). *The fast ice nucleus chamber FINCH*. Atmospheric Research, 90(2-4):180–186.
- CANTRELL, W. und A. HEYMSFIELD (2005). *Production of ice in tropospheric clouds*. Bulletin of the American Meteorological Society, 86(6):795–807.
- CHEN, Y., S. M. KREIDENWEIS, L. M. MCINNIS, D. C. ROGERS und P. J. DEMOTT (1998). *Single particle analyses of ice nucleating aerosols in the upper troposphere and lower stratosphere*. Geophysical Research Letters, 25(9):1391–1394.
- CHOËL, M., K. DEBOUDT, J. OSÁN, P. FLAMENT und R. VAN GRIEKEN (2005). *Quantitative determination of low-Z elements in single atmospheric particles on boron substrates by automated scanning electron microscopy-energy-dispersive x-ray spectrometry*. Analytical Chemistry, 77(17):5686–5692.
- CLEMENT, C.F. und I. FORD (1999). *Gas-to-particle conversion in the atmosphere: I. Evidence from empirical atmospheric aerosols*. Atmospheric Environment, 33(3):475–487.
- COHEN, M.D., R. FLAGAN und J. SEINFELD (1987). *Studies of concentrated electrolyte solutions using the electrodynamic balance. 1. Water activities for single-electrolyte solutions*. Journal of Physical Chemistry, 91(17):4563–4574.
- COZ, E., F. GÓMEZ-MORENO, M. PUJADAS, G. CASUCCIO, T. LERSCH und B. ARTIÑANO (2009). *Individual particle characteristics of North African dust under different long-range transport scenarios*. Atmospheric Environment, 43(11):1850–1863.
- CRUTZEN, P.J. und M. ANDREAE (1990). *Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles*. Science, 250(4988):1669.
- CRUZ, C.N. und S. PANDIS (2000). *Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic-organic atmospheric aerosol*. Environmental Science & Technology, 34(20):4313–4319.
- CURTIUS, J. und H. BINGEMER (2008). *Wie in Wolken der Regen entsteht: Kristallisationskeime als Schlüssel*. Forschung Frankfurt, S. 29–33.
- CZICZO, D. J., D. M. MURPHY, P. K. HUDSON und D. S. THOMSON (2004). *Single particle measurements of the chemical composition of cirrus ice residue during CRYSTAL-FACE*. Journal of Geophysical Research, 109:D04201.
- CZICZO, DJ und J. ABBATT (2000). *Infrared observations of the response of NaCl, MgCl₂, NH₄HSO₄, and NH₄NO₃ aerosols to changes in relative humidity from 298 to 238 K*. The Journal of Physical Chemistry A, 104(10):2038–2047.

-
- CZICZO, DJ, J. NOWAK, J. HU und J. ABBATT (1997). *Infrared spectroscopy of model tropospheric aerosols as a function of relative humidity: Observation of deliquescence and crystallization*. Journal of Geophysical Research, 102(D15):18843–18.
- DANILATOS, G.D. (1988). *Foundations of environmental scanning electron microscopy*. Advances in Electronics and Electron Physics, 71:109–205.
- DEMOTT, P.J., Y. CHEN, S. M. KREIDENWEIS, D. C. ROGERS und D. E. SHERMAN (1999). *Ice formation by black carbon particles*. Geophysical Research Letters, 26(16):2429–2432.
- DEMOTT, P.J., K. SASSEN, M. POELLOT, D. BAUMGARDNER, D. ROGERS, S. BROOKS, A. PRENNI und S. KREIDENWEIS (2003). *African dust aerosols as atmospheric ice nuclei*. Geophysical Research Letters, 30(14):1732.
- DESPRÉS, VR, J. NOWOISKY, M. KLOSE, R. CONRAD, M. ANDREAE, U. PÖSCHL et al. (2007). *Characterization of primary biogenic aerosol particles in urban, rural, and high-alpine air by DNA sequence and restriction fragment analysis of ribosomal RNA genes*. Biogeosciences, 4(6):1127–1141.
- DIEHL, K. und S. MITRA (1998). *A laboratory study of the effects of a kerosene-burner exhaust on ice nucleation and the evaporation rate of ice crystals*. Atmospheric Environment, 32(18):3145–3151.
- DUBOIS, L. H., B. R. ZEGARSKI und R. G. NUZZO (1993). *Molecular ordering of organosulfur compounds on Au (111) and Au (100): Adsorption from solution and in ultrahigh vacuum*. The Journal of Chemical Physics, 98:678.
- DYMARSKA, M., B. MURRAY, L. SUN, M. EASTWOOD, D. KNOPF und A. BERTRAM (2006). *Deposition ice nucleation on soot at temperatures relevant for the lower troposphere*. Journal of Geophysical Research, 111(D4):D04204.
- EBERT, M. (2000). *Chemische Charakterisierung mariner und kontinentaler Aerosolpartikel mit Hilfe der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse und der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt.
- EBERT, M., M. INERLE-HOF und S. WEINBRUCH (2002). *Environmental scanning electron microscopy as a new technique to determine the hygroscopic behaviour of individual aerosol particles*. Atmospheric Environment, 36(39-40):5909–5916.
- EBERT, M., S. WEINBRUCH, P. HOFFMANN und H. ORTNER (2000). *Chemical characterization of North Sea aerosol particles*. Journal of Aerosol Science, 31(5):613–632.
- EBERT, M., S. WEINBRUCH, P. HOFFMANN und H. ORTNER (2004). *The chemical composition and complex refractive index of rural and urban influenced aerosols determined by individual particle analysis*. Atmospheric Environment, 38(38):6531–6545.
- ENGELSTAEDTER, S., I. TEGEN und R. WASHINGTON (2006). *North African dust emissions and transport*. Earth-Science Reviews, 79(1-2):73–100.

-
- ESPOSITO, F., L. LEONE, G. PAVESE, R. RESTIERI und C. SERIO (2004). *Seasonal variation of aerosols properties in South Italy: A study on aerosol optical depths, angström turbidity parameters and aerosol size distributions*. Atmospheric Environment, 38(11):1605–1614.
- FITZGERALD, J.W. (1991). *Marine aerosols: A review*. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 25(3-4):533–545.
- FRENEY, E., S. C. MARTIN und P. R. BUSECK (2009). *Deliquescence and Efflorescence of Potassium Salts Relevant to Biomass-Burning Aerosol Particles*. Aerosol Science & Technology, 46:799–807.
- FRIEDMAN, B., G. KULKARNI, J. BERANEK, A. ZELENYUK, J. THORNTON und D. J. CZICZO (2011). *Ice nucleation and droplet formation by bare and coated soot particles*. Journal Geophysical Research, 116:D17203.
- FURUTA, N., A. IJIMA, A. KAMBE, K. SAKAI und K. SATO (2005). *Enrichment and predominant sources of Sb and other trace elements in size classified airborne particulate matter collected in Tokyo from 1995 to 2004*. Journal of Environmental Monitoring, 7:1155–1161.
- GOLDSTEIN, J.I., D. NEWBURY, D. JOY, C. LYMAN, P. ECHLIN, E. LIFSHIN, L. SAWYER und J. MICHAEL (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer, New York, 3. Aufl.
- GOMES, L., G. BERGAMETTI, G. COUDÉ-GAUSSIN und P. ROGNON (1990). *Submicron desert dusts: A sandblasting process*. Journal of Geophysical Research, 95(D9):13927–13.
- GORBUNOV, B., A. BAKLANOV, N. KAKUTKINA, H. WINDSOR und R. TOUMI (2001). *Ice nucleation on soot particles*. Journal of Aerosol Science, 32(2):199–215.
- GRIFFIN, D.W., C. KELLOGG und E. SHINN (2001). *Dust in the wind: Long range transport of dust in the atmosphere and its implications for global public and ecosystem health*. Global Change & Human Health, 2(1):20–33.
- GRIME, G.W. (1998). *Analysis of individual environmental particles using microPIXE and nuclear microscopy*. X-ray Spectrometry, 27:221–231.
- GUANGHUA, Z., W. XINFU, S. XINYIN, Z. XIAOYE und Z. JUNING (1993). *Characterization of size distributions of elemental mass concentrations in atmospheric aerosols derived from different sources*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 75(1-4):245–248.
- HALLETT, J. und S. MOSSOP (1974). *Production of secondary ice crystals during the riming process*. Nature, 249:26–28.
- HÄMERI, K., A. LAAKSONEN, M. VÄKEVÄ und T. SUNI (2001). *Hygroscopic growth of ultrafine sodium chloride particles*. Journal of Geophysical Research, 106(D18):20749–20.
- HARRIS, S.J. und M. MARICQ (2001). *Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter*. Journal of Aerosol Science, 32(6):749–764.

-
- HEINTZENBERG, J. (1989). *Fine particles in the global troposphere - A review*. Tellus B, 41(2):149–160.
- HELLER-ZEISLER, S.F., J. ONDOV und R. ZEISLER (1999). *Collection and characterization of a bulk PM_{2.5} air particulate matter material for use in reference materials*. Biological Trace Element Research, 71(2):195–202.
- HERNER, J.D., P. GREEN und M. KLEEMAN (2006). *Measuring the trace elemental composition of size-resolved airborne particles*. Environmental Science & Technology, 40:1925–1933.
- HERRMANN, T. (2009). *Herstellung von Borsubstraten für die Sammlung von Aerosolen mit dem MINI-Impaktor*. Umweltmineralogie, Technische Universität Darmstadt.
- HIRANUMA, N., S. BROOKS, B. AUVERMANN und R. LITTLETON (2008). *Using environmental scanning electron microscopy to determine the hygroscopic properties of agricultural aerosols*. Atmospheric Environment, 42(9):1983–1994.
- HO, S. SAI HANG und J. YU (2004). *In-injection thermal desorption and subsequent gas chromatography-mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in atmospheric aerosol samples*. Journal of Chromatography A, 1059:121–129.
- HOFFMAN, R. C., M. E. GEBEL, B. S. FOX und B. J. FINLAYSON-PITTS (2003). *Knudsen cell studies of the reactions of N₂O₅ and ClONO₂ with NaCl: Development and application of a model for estimating available surface areas and corrected uptake coefficients*. Physical Chemistry Chemical Physics, 5:1780–1789.
- HOORNAERT, S., M. HENRIQUE und R. VAN GRIEKEN (2000). *Elemental and single particle aerosol characterization at a background station in Kazakhstan*. Journal of Atmospheric Chemistry, 48:301–315.
- HOORNAERT, S., H. V. MALDEREN und R. V. GRIEKEN (1996). *Gypsum and other calcium-rich aerosol particles above the North Sea*. Environmental Science & Technology, 30(5):1515–1520.
- HOPKE, P.K. (1991). *Receptor Modelling for Air Quality Management*. In: *Data Handling in Science and Technology*, Bd. 7. Elsevier.
- HOUGHTON, Y. DING, D. GRIGGS, M. NOGUER, P. LINDEN und D. XIAOSU (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*. S. 944.
- HUDSON, J.G. (1993). *Cloud condensation nuclei*. Journal of Applied Meteorology, 32(4).
- INERLE-HOF, M., S. WEINBRUCH, M. EBERT und Y. THOMASSEN (2007). *The hygroscopic behaviour of individual aerosol particles in nickel refineries as investigated by environmental scanning electron microscopy*. Journal of Environmental Monitoring, 9(4):301–306.
- JOUTSENSAARI, J., P. VAATTOVAARA, M. VESTERINEN, K. HÄMERI und A. LAAKSONEN (2001). *A novel tandem differential mobility analyzer with organic vapor treatment of aerosol particles*. Atmospheric Chemistry and Physics, 1(1):51–60.

- KAMPHUS, M., M. ETTNER-MAHL, T. KLIMACH, F. DREWNICK, L. KELLER, D. J. CZICZO, S. MERTES, S. BORRMANN und J. CURTIUS (2010). *Chemical composition of ambient aerosol, ice residues and cloud droplet residues in mixed-phase clouds: single particle analysis during the Cloud and Aerosol Characterization Experiment (CLACE 6)*. Atmospheric Chemistry and Physics, 10(16):8077–8095.
- KANJI, Z.A. und J. ABBATT (2006). *Laboratory studies of ice formation via deposition mode nucleation onto mineral dust and n-hexane soot samples*. Journal of Geophysical Research, 111(D16):D16204.
- KAUFMANN, Y. J. und I. KOREN (2005). *Dust transport and deposition observed from the Terra-Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) spacecraft over the Atlantic Ocean*. Journal of Geophysical Research, 110(D10):D10S12.
- KERMINEN, V. M., T. A. PAKKANEN und R. E. HILLAMO (1997). *Interactions between inorganic trace gases and submicrometer particles at coastal site*. Atmospheric Environment, 31.
- KERMINEN, V. M., K. TEINILA, R. HILLAMO und T. PAKKANEN (1998). *Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions*. Journal of Aerosol Science, 29:929–942.
- KLEIN, H. (2011). *Variabilität der Eiskeimkonzentration über Zentraleuropa*. Doktorarbeit, Goethe Universität Frankfurt.
- KLEIN, H., W. HAUNOLD, U. BUNDKE, B. NILLIUS, T. WETTER, S. SCHALLENBERG und H. BINGEMER (2010a). *A new method for sampling of atmospheric ice nuclei with subsequent analysis in a static diffusion chamber*. Atmospheric Research, 96(2-3):218–224.
- KLEIN, H., S. NICKOVIC, W. HAUNOLD, U. BUNDKE, B. NILLIUS, M. EBERT, S. WEINBRUCH, L. SCHUETZ, Z. LEVIN, L. BARRIE et al. (2010b). *Saharan dust and ice nuclei over Central Europe*. Atmospheric Chemistry and Physics, 10:10211–10221.
- KOROLEV, A.V., G. ISAAC, S. COBER, J. STRAPP und J. HALLETT (2003). *Microphysical characterization of mixed-phase clouds*. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 129(587):39–65.
- KOUTSENOGH, K.P., G. KOVALSKAYA, A. SMIRNOVA, V. MAKAROV und E. KIROV (2000). *Multielemental composition of atmospheric aerosol in the south of West Siberia*. Nuclear Instruments A, 448:438–441.
- KRUEGER, B. J., J. P. GRASSIAN und A. LASKIN (2004). *Heterogenous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: The importance of particle mineralogy*. Atmospheric Environment, 38:6253–6261.
- KUHLBUSCH, T., A. JOHN, O. ROMAZANOWA, S. TOP, M. WEISSENMAYER und L. FÜR UMWELTSCHUTZ (2003). *Identifizierung von PM₁₀-Emissionsquellen im Rahmen der Maßnahmenplanung zur Reduktion der PM₁₀-Immissionsbelastung in Rheinland-Pfalz*. IUTA-Bericht Nr. LP 6:2003.
- LASKIN, A., D. J. GASPAR, W. H. WANG, S. W. HUNT, J. P. COWIN, S. D. COLSON und B. J. FINLAYSON-PITTS (2003). *Reactions at interfaces as a source of sulfate formation in sea-salt particles*. Science, 301:340–344.

-
- LITTMANN, T. (1991). *Dust storm frequency in Asia: Climatic control and variability*. International Journal of Climatology, 11(4):393–412.
- LORENZO, R., R. KÆGI, R. GEHRIG und B. GROBET (2006). *Particle emissions of a railway line determined by detailed single particle analysis*. Atmospheric Environment, 40:7831–7841.
- MADELIN, TM (1994). *Fungal aerosols: A review*. Journal of Aerosol Science, 25(8):1405–1412.
- MALDEREN, H. VAN, R. VAN GRIEKEN, N. BUFETOV und K. KOUTZENOGH (1996a). *Chemical characterization of individual aerosol particles in Central Siberia*. Environmental Science & Technology, 30:312–321.
- MALDEREN, H. VAN, R. VAN GRIEKEN, T. KHODZER, V. OBOLKIN und V. POTEMKIN (1996b). *Composition of individual aerosol particles above Lake Baikal*. Atmospheric Environment, 9:1453–1465.
- MAMANE, Y., E. GANOR und A. DONAGI (1980). *Aerosols composition of urban and desert origin in the eastern mediterranean: Individual particle analysis*. Water, Air, & Soil Pollution, 14(1):29–43.
- MARCAZZAN, G.M., M. CERIANI, G. VALLI und R. VECCHI (2004). *Composition, components and sources of fine aerosol fractions using multielemental EDXRF analysis*. X-ray Spectrometry, 33:267–272.
- MATHER, TA, D. PYLE und C. OPPENHEIMER (2003). *Tropospheric volcanic aerosol*. Geophysical Monograph-American Geophysical Union, 139:189–212.
- McMURRY, PH. (2000). *A review of atmospheric aerosol measurements*. Atmospheric Environment, 34:1959–1999.
- MÖHLER, O., S. BÜTTNER, C. LINKE, M. SCHNAITER, H. SAATHOFF, O. STETZER, R. WAGNER, M. KRÄMER, A. MANGOLD, V. EBERT und U. SCHURATH (2005). *Effect of sulfuric acid coating on heterogeneous ice nucleation by soot aerosol particles*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 110(D11):n/a–n/a.
- MORENO, T., W. GIBBONS, T. JONES und R. RICHARDS (2003). *The geology of ambient Aerosols: Characterizing urban and rural/coastal silicate PM_{0-2.5} and PM_{2.5} using high volume cascade collection and scanning electron microscopy*. Atmospheric Environment, 37:4265–4276.
- MORENO, T., X. QUEROL, A. ALASTUEY, S. G. DO SANTOS, R. F. PATIER, B. ARTINANO und W. GIBBONS (2006). *PM source apportionment and trace metallic aerosol affinities during atmospheric pollution episodes: A case study from Puertollano, Spain*. Journal of Environmental Monitoring, 8:1060–1068.
- NA, B. und R. WEBB (2003). *A fundamental understanding of factors affecting frost nucleation*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 46(20):3797–3808.
- NEUSÜSS, H. WEX, W. BIRMILLI, A. WIEDENSOHLER, C. KOZIAR, B. BUSCH, E. BRÜGGEMANN, T. GNAUK, M. EBERT und D. COVERT (2002). *Characterization and parameterization of atmospheric particle number-, mass-, and chemical-size distributions in central Europe during LACE98 and MINT*. Journal of Geophysical Research, 107:LAC 9–1–LAC 9–13.

-
- NICKOVIC, SLOBODAN, G. KALLOS, A. PAPADOPOULOS und O. KAKALIAGOU (2001). *A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 106(D16):18113–18129.
- NUZZO, R.G., B. ZEGARSKI und L. DUBOIS (1987). *Fundamental studies of the chemisorption of organosulfur compounds on gold (111). Implications for molecular self-assembly on gold surfaces*. Journal of the American Chemical Society, 109(3):733–740.
- O'DOWD, C.D., M. SMITH, I. CONSTERDINE und J. LOWE (1997). *Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: A short review*. Atmospheric Environment, 31(1):73–80.
- PANCRAS, J.P., J. ONDOV und R. ZEISLER (2005). *Multi-element Electrothermal AAS Determination of 11 Marker Elements in Ambient Aerosol Slurry Samples Collected with SEAS-II*. Analytica Chimica Acta, 40:30–312.
- PRATT, K.A., D. P. J., F. J. R., W. ZHIEN, W. D. L., H. A. J., T. C. H., P. A. J. und P. K. A. (2009). *In situ detection of biological particles in cloud ice-crystals*. Nature Geoscience, 2(6):398–401. 10.1038/ngeo521.
- PRENNI, ANTHONY J., M. D. PETTERS, S. M. KREIDENWEIS, C. L. HEALD, S. T. MARTIN, P. ARTAXO, R. M. GARLAND, A. G. WOLLNY und U. POSCHL (2009). *Relative roles of biogenic emissions and Saharan dust as ice nuclei in the Amazon basin*. Nature Geoscience, 2(6):402–405. 10.1038/ngeo517.
- PRUPPACHER, H.R., J. KLETT und P. WANG (1998). *Microphysics of clouds and precipitation*. Taylor & Francis.
- QUASS, U. J. A. und T. KUHLEBUSCH (2008). *Quellenzuordnung für Feinstaub in Hessen: Frankfurt/Main und Kleiner Feldberg*. Nr. LP 41/2007.
- REIMER, L. (1998). *Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis*, Bd. 45. Springer Verlag.
- RICHARDSON, CB und T. SNYDER (1994). *A study of heterogeneous nucleation in aqueous solutions*. Langmuir, 10(7):2462–2465.
- RODRIGUEZ-NAVARRO, C. und E. SEBASTIAN (1996). *Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation*. Science of the Total Environment, 187(2):79–91.
- ROELOFS, G.J. und S. JONGEN (2004). *A model study of the influence of aerosol size and chemical properties on precipitation formation in warm clouds*. Journal Geophysical Research, 109:D22201.
- SALAM, A., U. LOHMANN, B. CRENNNA, G. LESINS, P. KLAGES, D. ROGERS, R. IRANI, A. MACGILLIVRAY und M. COFFIN (2006). *Ice nucleation studies of mineral dust particles with a new continuous flow diffusion chamber*. Aerosol Science and Technology, 40(2):134–143.
- SANDFORD, S.A. und J. BRADLEY (1989). *Interplanetary dust particles collected in the stratosphere: Observations of atmospheric heating and constraints on their interrelationship and sources*. Icarus, 82(1):146–166.
- SCHALLER, RC und N. FUKUTA (1979). *Ice nucleation by aerosol particles: Experimental studies using a wedge-shaped ice thermal diffusion chamber*. Journal of Atmospheric Sciences, 36:1788–1802.

-
- SCHIAVON, N., G. CHIAVARI und D. FABBRI (2004). *Soiling of limestone in an urban environment characterized by heavy vehicular exhaust emissions*. *Environmental Geology*, 46(3):448–455.
- SCHULZ, M., T. STAHLSCHEIDT, F. FRANCOIS, W. MAENHAUT und S. LARSEN (1994). *The change of aerosol size distributions measured in a Lagrangian-type experiment to study deposition and transport processes in the marine atmosphere*. In: *Proceedings of EUROTRAC Symposium '96*, Bd. 94, S. 702–706.
- SINGH, H.B. und D. SALSTEIN (1994). *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere. 2: Mean properties of the atmosphere*. Technischer Bericht, Van Nostrand Reinhold, New York, NY (United States).
- STOKES, D.J. (2008). *Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. Wiley Online Library.
- STRÖM, J. und S. OHLSSON (1998). *In situ measurements of enhanced crystal number densities in cirrus clouds caused by aircraft exhaust*. *Journal of Geophysical Research*, 103(D10):11355–11.
- SWIETLICKI, E., S. PURI, H. HANSSON und H. EDNER (1996). *Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques*. *Atmospheric Environment*, 30(15):2795–2809.
- TANAKA, S., N. YASUSHI, T. FUKUSAWA, S. SANTOSA, K. YAMANAKA und T. OOTOSHI (1998). *Rapid and simultaneous multi-element analysis of atmospheric particulate matter using inductively coupled plasma mass spectrometry with laser ablation sample introduction*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13:135–140.
- TANG, I.N. und H. MUNKELWITZ (1993). *Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols*. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(4):467–473.
- TANG, I.N. und H. MUNKELWITZ (1994). *Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance*. *Journal of Geophysical Research*, 99(D9):18801–18808.
- TISSEN, C. (2012). *Chemische und morphologische Untersuchung von Eiskeimen der ICE-T Kampagne am ESEM*. Diplomarbeit
- TODD, M.C., R. WASHINGTON, J. MARTINS, O. DUBOVIK, G. LIZCANO, S. M'BAINAYEL und S. ENGELSTAEDTER (2007). *Mineral dust emission from the Bodélé Depression, northern Chad, during BoDEx 2005*. *Journal of Geophysical Research*, 112:D06207.
- TRIMBORN, A., K.-P. HINZ und B. SPENGLER (2002). *Online analysis of atmospheric particles with a transportable laser mass spectrometer during LACE98*. *Journal of Geophysical Research*, 107(D21):8121ff.
- TUCH, T., P. BRAND, H. WICHMANN und J. HEYDER (1997). *Variation of particle number and mass concentration in various size ranges of ambient aerosols in Eastern Germany*. *Atmospheric Environment*, 31(24):4193–4197.

- TWOHY, C. H. und M. R. POELLLOT (2005). *Chemical characteristics of ice residual nuclei in anvil cirrus clouds: Evidence for homogeneous and heterogeneous ice formation*. Atmospheric Chemistry and Physics, 5(8):2289–2297.
- TWOHY, C.H., A. SCHANOT und W. COOPER (1997). *Measurement of condensed water content in liquid and ice clouds using an airborne counterflow virtual impactor*. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 14(1):197–202.
- VALI, G. (1996). *Ice nucleation-A review*. Pergamon Press.
- VESTER, B. P., M. EBERT, E. B. BARNERT, J. SCHNEIDER, K. KANDLER, L. SCHÜTZ und S. WEINBRUCH (2007). *Composition and mixing state of the urban background aerosol in the Rhein-Main area (Germany)*. Atmospheric Environment, 41(29):6102–6115.
- VESTER, B.P. (2006). *Feinstaubexposition im urbanen Hintergrundaerosol des Rhein-Main-Gebietes*. Doktorarbeit
- VIKSNA, A., E. LINDGREN, P. STANDZENIEKS und J. JACOBSSON (2004). *EDXRF and TXRF analysis of elemental size distribution and environmental mobility of airborne particles in the city of Riga, Latvia*. X-ray Spectrometry, 33:414–420.
- WHITBY, K.T. (1978). *The physical characterisation of sulfur aerosols*. Atmospheric Environment, 12:135–159.
- WIACEK, A. und T. PETER (2009). *On the availability of uncoated mineral dust ice nuclei in cold cloud regions*. Geophysical Research Letters, 36(17):L17801.
- WISE, M.E., K. BAUSTIAN, T. KOOP, F. M.A., E. JENSEN und M. TOLBERT (2012). *Depositional ice nucleation onto crystalline hydrated NaCl particles*. Atmospheric Chemistry and Physics, 12:1121–1134.
- XHOFFER, C., P. BERNARD, R. V. GRIEKEN und L. V. DER AUWERA (1991). *Chemical characterization and source apportionment of individual aerosol particles over the North Sea and the English Channel using multivariate techniques*. Environmental Science & Technology, 25(8):1470–1478.
- YUE, W., X. LI, J. LIU, X. YU, B. DENG, T. WAN, G. ZHANG, Y. HUANG, W. HE, W. HUA, L. SHAO, W. LI und S. YAN (2006). *Characterization of PM_{2.5} in the ambient air of Shanghai City by analyzing individual particles*. Science of the Total Environment, 368:916–925.
- ZIMMERMANN, F., M. EBERT, A. WORRINGEN, L. SCHÜTZ und S. WEINBRUCH (2007). *Environmental scanning electron microscopy (ESEM) as a new technique to determine the ice nucleation capability of individual atmospheric aerosol particles*. Atmospheric Environment, 41(37):8219–8227.
- ZIMMERMANN, F., S. WEINBRUCH, L. SCHÜTZ, H. HOFMANN, M. EBERT, K. KANDLER und A. WORRINGEN (2008). *Ice nucleation properties of the most abundant mineral dust phases*. Journal of Geophysical Research, 113(D23):D23204.

A Anhänge

A.1 Ergebnisse unter Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz

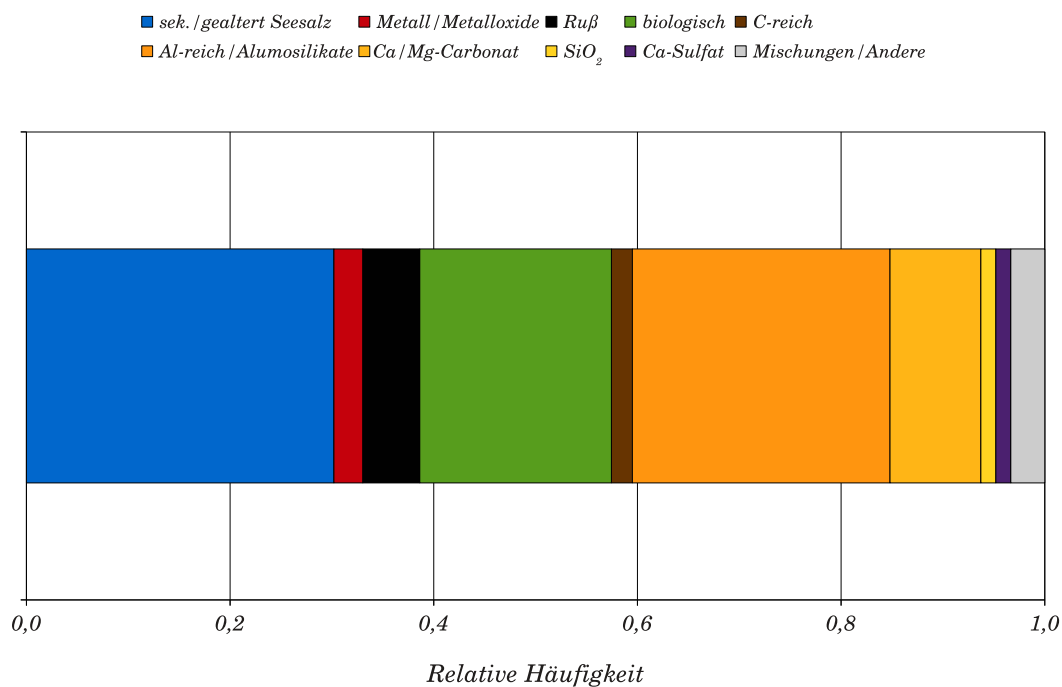


Abbildung A.1.: Relative Partikelklassenanteile aller Partikel einschließlich der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz (n=1020).

Tabelle A.1.: Relative und absolute Partikelklassenanteile aller Partikel und deren Konfidenzintervalle einschließlich der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz.

	n	%	LCL ¹	UCL ²
sek./gealtert Seesalz	308	30,2	24,6	36,4
Metall/Metalloxe	29	2,8	1,4	5,9
Ruß	57	5,6	3,3	9,3
biologisch	192	18,8	14,3	24,4
C-reich	21	2,1	0,9	4,8
Al-reich/Alumosilikate	258	25,3	20,1	31,3
Ca/Mg-Carbonat	91	8,9	5,9	13,3
SiO ₂	15	1,5	0,5	4,0
Ca-Sulfat	15	1,5	0,5	4,0
Mischungen/Andere	34	3,3	1,7	6,5
Summe	1020			

¹ LCL = lower confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

² UCL = upper confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

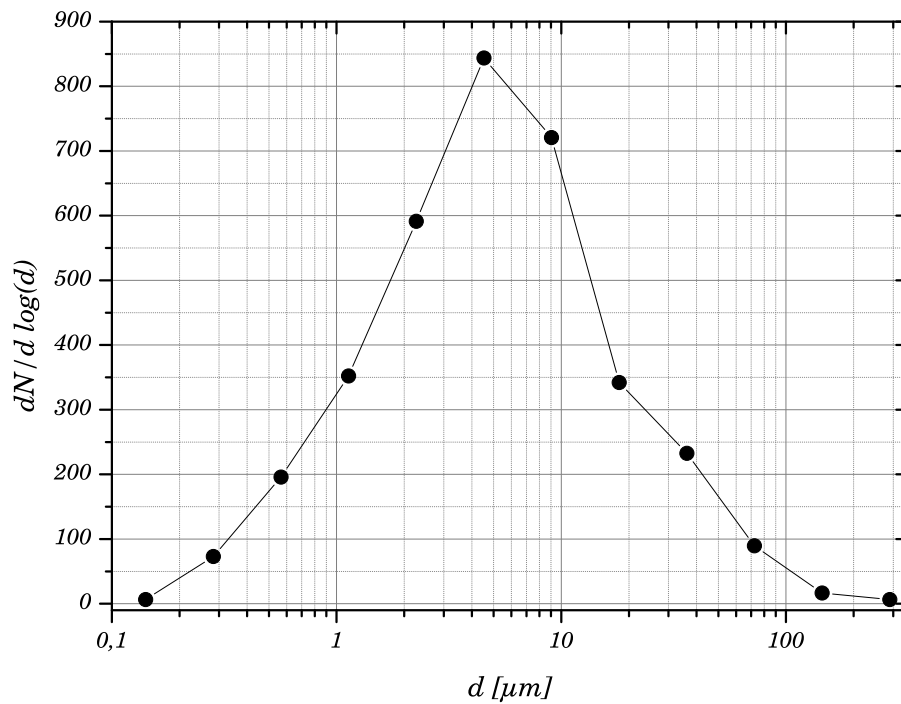


Abbildung A.2.: Gesamtgrößenverteilungen unter Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz.

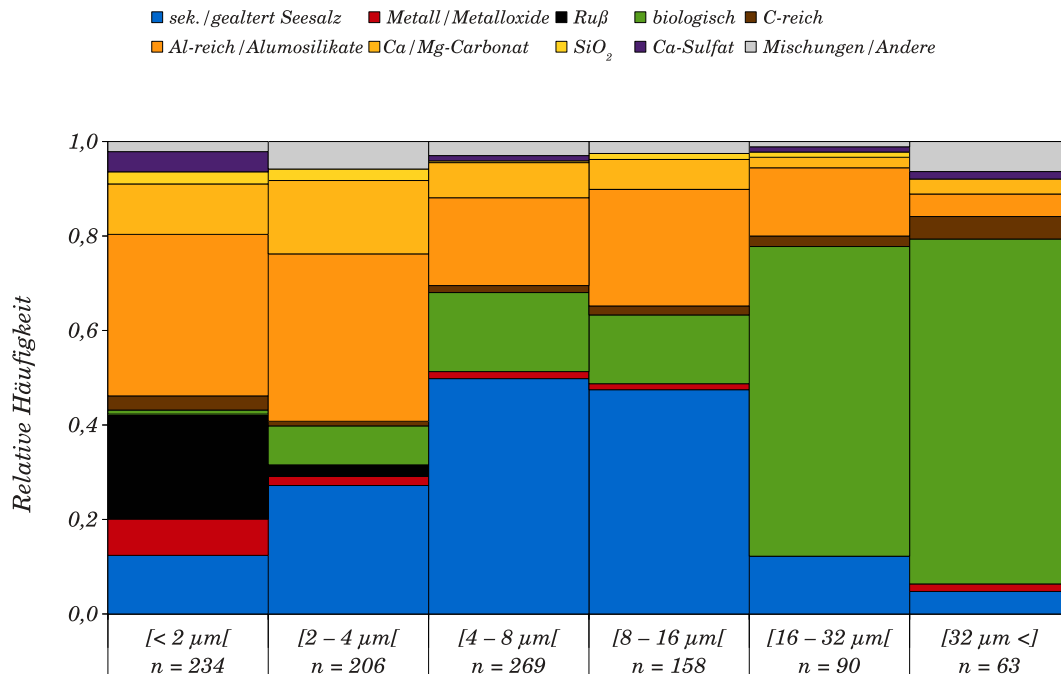


Abbildung A.3.: Relative Partikelklassenanteile in den verschiedenen Größenklassen unter Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz.

Tabelle A.2.: Relative und absolute Partikelklassenanteile in den verschiedenen Größenklassen und deren Konfidenzintervalle unter Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz.

	[< 2µm]			[2 – 4µm]			[4 – 8µm]			[8 – 16µm]			[16 – 32µm]			[32µm <]								
	n	%	UCL ¹	UCL ²	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL				
sek./gealtert Seesalz	29	12,4	6,0	23,9	56	27,2	16,5	41,3	134	49,8	37,7	62,0	75	47,5	32,2	63,2	11	12,2	3,9	32,5	3	4,8	0,6	28,0
Metall/Metalloxide	18	7,7	3,1	18,0	4	1,9	0,3	10,9	4	1,5	0,2	8,5	2	1,3	0,1	11,8	0	0,0	0,0	15,8	1	1,6	0,1	23,6
Ruß	52	22,2	13,1	35,1	5	2,4	0,5	11,6	0	0,0	0,0	5,9	0	0,0	0,0	9,7	0	0,0	0,0	15,8	0	0,0	0,0	21,2
biologisch	2	0,9	0,1	8,3	17	8,3	3,2	19,6	45	16,7	9,4	28,0	23	14,6	6,5	29,5	59	65,6	44,0	82,2	46	73,0	47,1	89,1
C-reich	7	3,0	0,7	11,6	2	1,0	0,1	9,3	4	1,5	0,2	8,5	3	1,9	0,3	12,8	2	2,2	0,2	19,4	3	4,8	0,6	28,0
Al-reich/Alumosilikate	80	34,2	22,9	47,6	73	35,4	23,3	49,8	50	18,6	10,8	30,1	39	24,7	13,5	40,8	13	14,4	5,0	35,1	3	4,8	0,6	28,0
Ca/Mg-Carbonat	25	10,7	4,9	21,8	32	15,5	7,8	28,5	20	7,4	3,1	16,8	10	6,3	1,9	19,2	2	2,2	0,2	19,4	2	3,2	0,3	25,9
SiO ₂	6	2,6	0,6	11,0	5	2,4	0,5	11,6	1	0,4	0,0	6,6	2	1,3	0,1	11,8	1	1,1	0,1	17,6	0	0,0	0,0	21,2
Ca-Sulfat	10	4,3	1,3	13,4	0	0,0	0,0	7,6	3	1,1	0,1	7,9	0	0,0	0,0	9,7	1	1,1	0,1	17,6	1	1,6	0,1	23,6
Mischungen/Andere	5	2,1	0,4	10,3	12	5,8	1,9	16,5	8	3,0	0,8	10,7	4	2,5	0,4	13,8	1	1,1	0,1	17,6	4	6,3	1,1	30,1
Summe	234				206				269				158				90				63			

¹ LCL = lower confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

² UCL = upper confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

■ sek./gealtert Seesalz ■ Metall/Metalloide ■ Ruß ■ biologisch ■ C-reich
 ■ Al-reich/Alumosilikate ■ Ca/Mg-Carbonat ■ SiO₂ ■ Ca-Sulfat ■ Mischungen/Andere

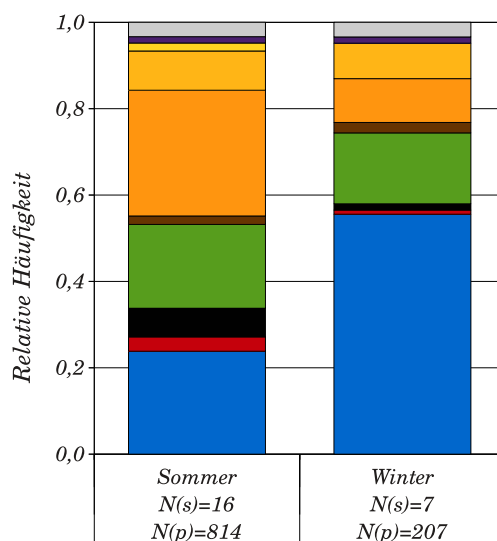


Abbildung A.4.: Relative Partikelklassenanteile zu den verschiedenen Jahreszeiten unter Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz (n=712). N_(s) kennzeichnet die Probenanzahl, N_(p) kennzeichnet die Partikelanzahl.

Tabelle A.3.: Relative und absolute Partikelklassenanteile zu den verschiedenen Jahreszeiten und deren Konfidenzintervalle unter Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz.

	Sommer				Winter			
	n	%	LCL ¹	UCL ²	n	%	LCL	UCL
sek./gealtert Seesalz	194	23,8	18,3	30,5	115	55,6	41,5	68,8
Metall/Metalloide	27	3,3	1,5	7,0	2	1,0	0,1	9,2
Ruß	54	6,6	3,9	11,2	3	1,4	0,2	10,0
biologisch	158	19,4	14,4	25,7	34	16,4	8,5	29,5
C-reich	16	2,0	0,7	5,2	5	2,4	0,5	11,6
Al-reich/Alumosilikate	237	29,1	23,0	36,0	21	10,1	4,3	22,0
Ca/Mg-Carbonat	74	9,1	5,7	14,1	17	8,2	3,2	19,6
SiO ₂	15	1,8	0,7	5,0	0	0,0	0,0	7,6
Ca-Sulfat	12	1,5	0,5	4,4	3	1,4	0,2	10,0
Mischungen/Andere	27	3,3	1,5	7,0	7	3,4	0,8	13,0
Summe	814				207			

¹ LCL = lower confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

² UCL = upper confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

A.2 Weitere Ergebnisse

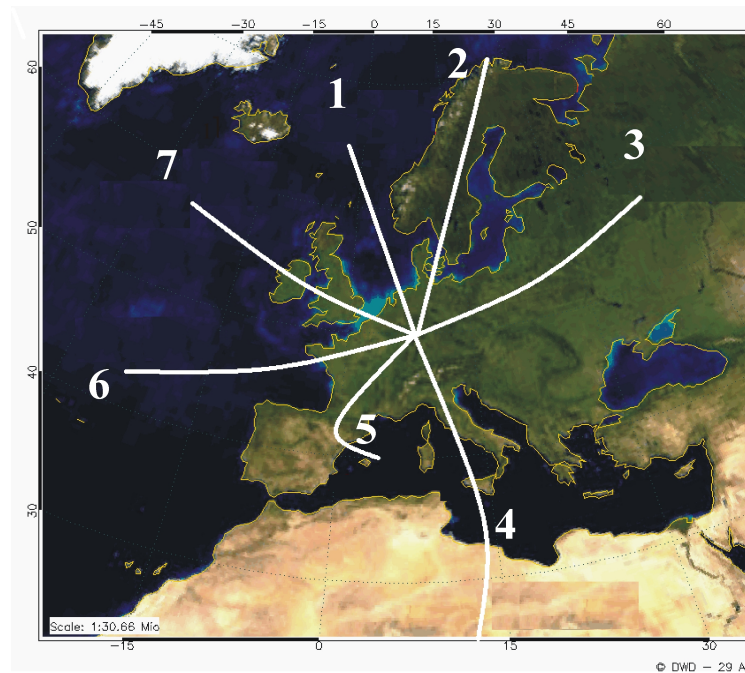


Abbildung A.5.: Darstellung der einzelnen Trajektoriensektoren.

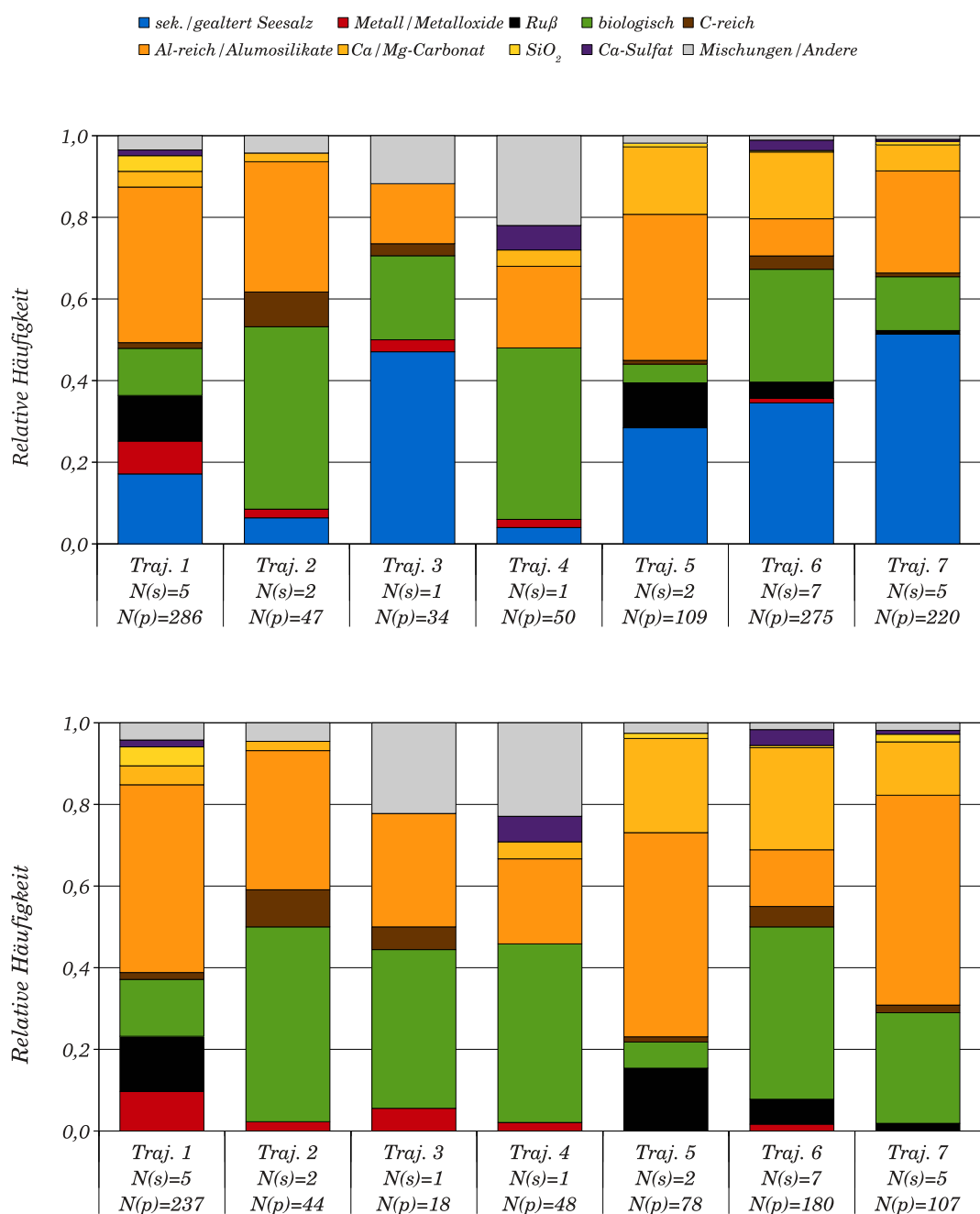


Abbildung A.6.: Relative Partikelklassenanteile in den verschiedenen Trajektorienklassen. oben: unter Berücksichtigung sämtlicher untersuchter Partikel; unten: ohne Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz. N_(s) kennzeichnet die Probenanzahl, N_(p) kennzeichnet die Partikelanzahl.

Tabelle A.4.: Relative und absolute Partikelklassenanteile in den verschiedenen Trajektorienklassen und deren Konfidenzintervalle; oben: unter Berücksichtigung sämtlicher untersuchter Partikel; unten: ohne Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz.

	Trajektorie 1				Trajektorie 2				Trajektorie 3				Trajektorie 4				Trajektorie 5				Trajektorie 6				Trajektorie 7			
	n	%	LCL ¹	UCL ²	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL
sek./gealtert Seesalz	49	17,1	9,9	28,1	3	6,4	0,9	34,7	16	47,1	19,2	76,8	2	4	0,4	30,9	31	28,4	14,5	48,1	95	34,5	24,0	46,9	113	51,4	37,9	64,6
Metall/Metalloide	23	8,0	3,5	17,2	1	2,1	0,1	29,5	1	2,9	0,2	37,0	1	2	0,1	28,2	0	0,0	0,0	13,4	3	1,1	0,1	7,7	0	0,0	0,0	7,1
Ruß	32	11,2	5,6	21,1	0	0,0	0,0	26,5	0	0,0	0,0	33,2	0	0	0,0	25,3	12	11,0	3,6	28,9	11	4,0	1,2	12,1	2	0,9	0,1	8,7
biologisch	33	11,5	5,8	21,5	21	44,7	20,5	60,9	7	20,6	5,1	55,6	21	42	19,1	68,9	5	4,6	0,9	20,5	76	27,6	18,1	39,8	29	13,2	6,4	25,2
C-reich	4	1,4	0,2	8,0	4	8,5	1,4	37,1	1	2,9	0,2	37,0	0	0	0,0	25,3	1	0,9	0,0	15,0	9	3,3	0,9	11,0	2	0,9	0,1	8,7
Al-reich/Alumosilikate	109	38,1	27,3	50,3	15	31,9	12,2	56,1	5	14,7	2,9	50,0	10	20	6,1	49,1	39	35,8	20,0	55,4	25	9,1	4,1	18,8	55	25,0	15,1	38,5
Ca/Mg-Carbonat	11	3,8	1,2	11,6	1	2,1	0,1	29,5	0	0,0	0,0	33,2	2	4	0,4	30,9	18	16,5	6,7	35,3	45	16,4	9,2	27,4	14	6,4	2,3	16,7
SiO ₂	11	3,8	1,2	11,6	0	0,0	0,0	26,5	0	0,0	0,0	33,2	0	0	0,0	25,3	1	0,9	0,0	15,0	1	0,4	0,0	6,5	2	0,9	0,1	8,7
Ca-Sulfat	4	1,4	0,2	8,0	0	0,0	0,0	26,5	0	0,0	0,0	33,2	3	6	0,8	33,4	0	0,0	0,0	13,4	7	2,5	0,6	10,0	1	0,5	0,0	8,0
Mischungen/Andere	10	3,5	1,0	11,2	2	4,3	0,4	32,2	4	11,8	2,0	47,0	11	22	7,1	51,1	2	1,8	0,2	16,4	3	1,1	0,1	7,7	2	0,9	0,1	8,7
Summe	286				47				34				50			109					275				220			

	Trajektorie 1				Trajektorie 2				Trajektorie 3				Trajektorie 4				Trajektorie 5				Trajektorie 6				Trajektorie 7			
	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL
Metall/Metalloide	23	9,7	4,4	19,9	1	2,3	0,1	29,2	1	5,6	0,3	51,9	1	2,1	0,1	27,5	0	0	0,0	16,6	3	1,7	0,2	10,8	0	0	0,0	12,7
Ruß	32	13,5	7,0	24,5	0	0,0	0,0	26,1	0	0,0	0,0	46,3	0	0,0	0,0	24,4	12	15,4	5,4	36,9	11	6,1	2,0	17,2	2	1,9	0,2	15,7
biologisch	33	13,9	7,3	25,0	21	47,7	22,8	57,9	7	38,9	10,5	77,6	21	43,8	20,7	69,8	5	6,4	1,3	26,0	76	42,2	28,9	56,8	29	27,1	13,9	46,1
C-reich	4	1,7	0,3	9,0	4	9,1	1,6	37,3	1	5,6	0,3	51,9	0	0,0	0,0	24,4	1	1,3	0,1	18,7	9	5,0	1,5	15,7	2	1,9	0,2	15,7
Al-reich/Alumosilikate	109	46,0	33,9	58,6	15	34,1	13,7	56,1	5	27,8	5,9	70,2	10	20,8	6,7	49,3	39	50,0	29,6	70,4	25	13,9	6,6	26,9	55	51,4	33,4	69,0
Ca/Mg-Carbonat	11	4,6	1,5	13,3	1	2,3	0,1	29,2	0	0,0	0,0	46,3	2	4,2	0,4	30,3	18	23,1	9,8	45,3	45	25,0	14,6	39,3	14	13,1	4,9	30,6
SiO ₂	11	4,6	1,5	13,3	0	0,0	0,0	26,1	0	0,0	0,0	46,3	0	0,0	0,0	24,4	1	1,3	0,1	18,7	1	0,6	0,0	8,9	2	1,9	0,2	15,7
Ca-Sulfat	4	1,7	0,3	9,0	0	0,0	0,0	26,1	0	0,0	0,0	46,3	3	6,3	0,9	33,0	0	0,0	0,0	16,6	7	3,9	1,0	14,1	1	0,9	0,1	14,2
Mischungen/Andere	10	4,2	1,3	12,8	2	4,5	0,5	32,2	4	22,2	4,0	66,1	11	22,9	7,7	51,3	2	2,6	0,3	20,6	3	1,7	0,2	10,8	2	1,9	0,2	15,7
Summe	237				44				18				48			78				180				107				

¹ LCL = lower confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

² UCL = upper confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

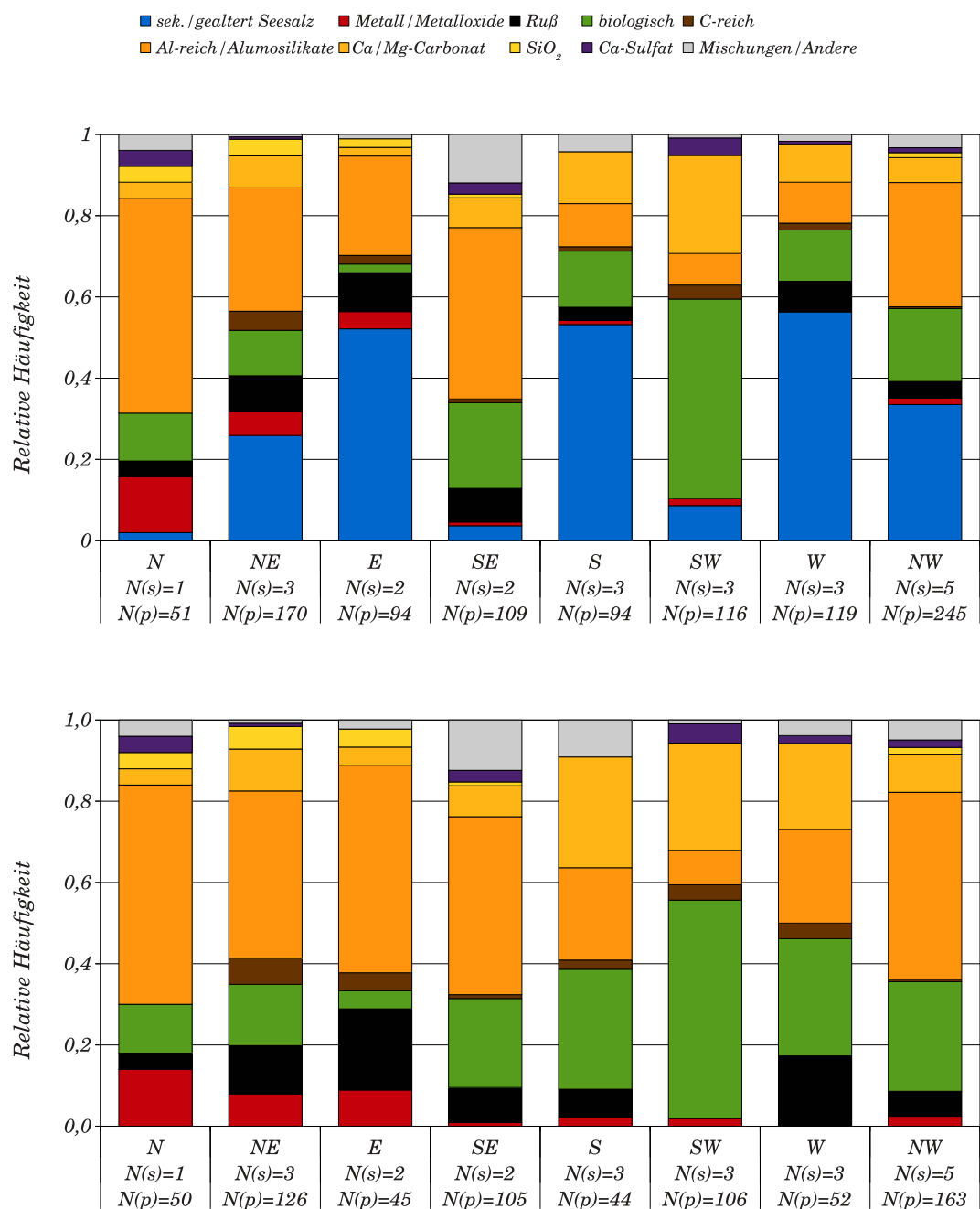


Abbildung A.7.: Relative Partikelklassenanteile nach Windrichtung. oben: unter Berücksichtigung sämtlicher untersuchter Partikel (n=998); unten: ohne Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz (n=691). N_(s) kennzeichnet die Probenanzahl, N_(p) kennzeichnet die Partikelanzahl.

Tabelle A.5.: Relative und absolute Partikelklassenanteile nach Windrichtung und deren Konfidenzintervalle; oben: unter Berücksichtigung sämtlicher untersuchter Partikel; unten: ohne Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz.

	N				NE				E				SE				S				SW				W				NW			
	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL
sek./gealtert Seesalz	1	2,0	0,1	27,8	44	25,9	14,7	41,4	49	52,1	32,3	71,3	4	3,7	0,6	19,2	50	53,2	33,2	72,2	10	8,6	2,6	25,2	67	56,3	38,0	73,0	82	33,5	22,5	46,6
Metall/Metalloxide	7	13,7	3,4	42,2	10	5,9	1,7	18,0	4	4,3	0,7	21,8	1	0,9	0,0	15,0	1	1,1	0,1	17,0	2	1,7	0,2	15,6	0	0,0	0,0	12,4	4	1,6	0,3	9,2
Ruß	2	3,9	0,4	30,4	15	8,8	3,2	21,9	9	9,6	2,7	28,8	9	8,3	2,3	25,4	3	3,2	0,4	20,2	0	0,0	0,0	12,7	9	7,6	2,1	23,6	10	4,1	1,2	12,9
biologisch	6	11,8	2,6	40,0	19	11,2	4,6	24,8	2	2,1	0,2	18,7	23	21,1	9,5	40,4	13	13,8	4,8	33,9	57	49,1	31,4	67,1	15	12,6	4,7	23,9	44	18,0	10,1	30,0
C-reich	0	0,0	0,0	24,9	8	4,7	1,2	16,4	2	2,1	0,2	18,7	1	0,9	0,0	15,0	1	1,1	0,1	17,0	4	3,4	0,6	18,2	2	1,7	0,2	15,2	1	0,4	0,0	7,2
Al-reich-/Alumosilikate	27	52,9	27,3	77,1	52	30,6	18,4	46,3	23	24,5	11,1	45,6	46	42,2	25,1	61,4	10	10,6	3,2	30,1	9	7,8	2,2	24,1	12	10,1	3,3	26,8	75	30,6	20,1	43,6
Ca/Mg-Carbonat	2	3,9	0,4	30,4	13	7,6	2,6	20,3	2	2,1	0,2	18,7	8	7,3	1,9	24,2	12	12,8	4,2	32,7	28	24,1	11,8	43,0	11	9,2	2,9	25,7	15	6,1	2,2	15,7
SiO ₂	2	3,9	0,4	30,4	7	4,1	1,0	15,6	2	2,1	0,2	18,7	1	0,9	0,0	15,0	0	0,0	0,0	15,3	0	0,0	0,0	12,7	0	0,0	0,0	12,4	3	1,2	0,2	8,6
Ca-Sulfat	2	3,9	0,4	30,4	1	0,6	0,0	10,1	0	0,0	0,0	15,3	3	2,8	0,4	17,8	0	0,0	0,0	15,3	5	4,3	0,8	19,4	1	0,8	0,0	13,9	3	1,2	0,2	8,6
Mischungen/Andere	2	3,9	0,4	30,4	1	0,6	0,0	10,1	0	1,1	0,1	17,0	13	11,9	4,1	30,0	4	4,3	0,7	21,8	1	0,9	0,0	14,2	2	1,7	0,2	15,2	8	3,3	0,9	11,7
Summe	51				170				94				109				94				116			119					245			

[illegible]

¹ LCL = lower confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

² UCL = upper confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

A.3 Rohdaten

Tabelle A.6.: Anteil der untersuchten Partikel ($N_{(ESEM)}$) in % an der Gesamtzahl aktivierter Partikel ($N_{(FRIDGE)}$) pro Wafer.

Proben-Nr.	Datum	$N_{(ESEM)}$	$N_{(FRIDGE)}$ ¹	Anteil [%]
486	18.04.2009	29	42	69,0
525	25.05.2009	60	2600	2,3
527	10.06.2009	55	154	35,7
545	10.06.2009	51	648	7,9
554	18.06.2009	50	218	22,9
556	19.06.2009	51	637	8,0
582	14.07.2009	50	307	16,3
685	06.10.2009	50	573	8,7
690	07.10.2009	50	548	9,1
706	09.10.2009	21	269	7,8
756	25.10.2009	10	20	50,0
768	16.12.2009	25	34	73,5
779	27.12.2009	19	36	52,8
828	14.02.2010	34	122	27,9
905	17.04.2010	96	6407	1,5
906	17.04.2010	45	2138	2,1
943	16.05.2010	50	2557	2,0
945	16.05.2010	50	1088	4,6
948	17.05.2010	50	1347	3,7
961	18.05.2010	49	1073	4,6
967	22.05.2010	53	2632	2,0
973	28.05.2010	49	2492	2,0
1027	11.07.2010	51	149	34,2

¹ Aktivierungsbedingungen für N_{FRIDGE} : $T = -18^{\circ}\text{C}$, $RH_i = 119\%$.

Tabelle A.7.: Relative und absolute Partikelklassenanteile der Einzelproben und deren Konfidenzintervalle.

	486 (18.04.2009)				525 (25.05.2009)				527 (10.06.2009)				545 (10.06.2009)				554 (18.06.2009)				556 (19.06.2009)				582 (14.07.2009)				756 (06.10.2009)			
	n	%	LCL ¹	UCL ²	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL				
sek./gealtert Seesalz	1	4,2	0,2	46,0	2	3,4	0,3	27,2	2	4,0	0,4	30,9	37	74,0	45,1	90,8	11	22,9	7,4	52,6	32	62,7	35,2	83,9	4	8,5	1,4	37,6	6	60,0	14,4	93,1
Metall/Metalloide	1	4,2	0,2	46,0	0	0,0	0,0	22,3	1	2,0	0,1	28,2	0	0,0	0,0	25,3	0	0,0	0,0	26,1	1	2,0	0,1	27,8	0	0,0	0,0	26,5	0	0,0	0,0	62,9
Ruß	0	0,0	0,0	41,3	9	15,3	4,3	41,7	0	0,0	0,0	25,3	4	8,0	1,3	35,9	5	10,4	2,0	39,4	2	3,9	0,4	30,4	0	0,0	0,0	26,5	0	0,0	0,0	62,9
biologisch	8	33,3	9,1	71,3	2	3,4	0,3	27,2	21	42,0	19,1	68,9	2	4,0	0,4	30,9	12	25,0	8,5	54,6	2	3,9	0,4	30,4	34	72,3	42,7	90,2	2	20,0	2,0	75,8
C-reich	2	8,3	0,8	50,3	1	1,7	0,1	24,8	0	0,0	0,0	25,3	1	2,0	0,1	28,2	1	2,1	0,1	29,0	3	5,9	0,8	33,0	2	4,3	0,4	32,3	0	0,0	0,0	62,9
Al-reich/Alumosilikate	11	45,8	15,5	79,6	36	61,0	35,4	81,7	10	20,0	6,1	49,1	4	8,0	1,3	35,9	7	14,6	3,6	44,1	3	5,9	0,8	33,0	2	4,3	0,4	32,3	2	20,0	2,0	75,8
Ca/Mg-Carbonat	1	4,2	0,2	46,0	6	10,2	2,2	35,9	2	4,0	0,4	30,9	1	2,0	0,1	28,2	10	20,8	6,4	50,5	6	11,8	2,6	40,0	4	8,5	1,4	37,6	0	0,0	0,0	62,9
SiO ₂	0	0,0	0,0	41,3	1	1,7	0,1	24,8	0	0,0	0,0	25,3	0	0,0	0,0	25,3	0	0,0	0,0	26,1	1	2,0	0,1	27,8	0	0,0	0,0	26,5	0	0,0	0,0	62,9
Ca-Sulfat	0	0,0	0,0	41,3	0	0,0	0,0	22,3	3	6,0	0,8	33,4	0	0,0	0,0	25,3	1	2,1	0,1	29,0	1	2,0	0,1	27,8	0	0,0	0,0	26,5	0	0,0	0,0	62,9
Mischungen/Andere	0	0,0	0,0	41,3	2	3,4	0,3	27,2	11	22,0	7,1	51,1	1	2,0	0,1	28,2	1	2,1	0,1	29,0	0	0,0	0,0	24,9	1	2,1	0,1	29,5	0	0,0	0,0	62,9
Summe	24				59				50				50				48				51			47				10				

	685 (07.10.2009)	690 (09.10.2009)	706 (25.10.2009)	768 (16.12.2009)	779 (27.12.2009)	828 (14.02.2010)	905 (17.04.2010)	906 (17.04.2010)																								
n	n	n	n	n	n	n	n	n																								
%	%	%	%	%	%	%	%	%																								
LCL	LCL	LCL	LCL	LCL	LCL	LCL	LCL	LCL																								
UCL	UCL	UCL	UCL	UCL	UCL	UCL	UCL	UCL																								
29	58,0	31,1	80,9	43	86,0	57,2	96,6	19	90,5	45,8	99,1	2	8,7	0,8	51,6	0	0,0	0,0	48,5	16	47,1	19,2	76,8	10	10,5	3,2	29,8	5	11,4	2,2	42,0	
sek./gealtert Seesalz	0	0,0	0,0	25,3	1	2,0	0,1	28,2	0	0,0	0,0	44,6	0	0,0	0,0	42,4	0	0,0	0,0	48,5	1	2,9	0,2	37,0	8	8,4	2,2	27,2	4	9,1	1,5	39,4
Metall/Metalloide	3	6,0	0,8	33,4	0	0,0	0,0	25,3	0	0,0	0,0	44,6	0	0,0	0,0	42,4	0	0,0	0,0	48,5	0	0,0	0,0	33,2	13	13,7	4,7	33,6	9	20,5	5,9	51,4
Ruß	3	6,0	0,8	33,4	2	4,0	0,4	30,9	1	4,8	0,3	49,6	13	56,5	21,4	86,1	5	27,8	5,6	71,5	7	20,6	5,1	55,6	10	10,5	3,2	29,8	0	0,0	0,0	27,8
biologisch	0	0,0	0,0	25,3	1	2,0	0,1	28,2	0	0,0	0,0	44,6	2	8,7	0,8	51,6	1	5,6	0,3	53,9	1	2,9	0,2	37,0	3	3,2	0,4	20,1	1	2,3	0,1	30,9
C-reich	3	6,0	0,8	33,4	1	2,0	0,1	28,2	1	4,8	0,3	49,6	4	17,4	2,9	59,5	5	27,8	5,6	71,5	5	14,7	2,9	50,0	38	40,0	22,4	60,6	22	50,0	23,6	76,4
Al-reich/Alumosilikate	12	24,0	8,1	53,0	1	2,0	0,1	28,2	0	0,0	0,0	44,6	0	0,0	0,0	42,4	4	22,2	3,8	67,6	0	0,0	0,0	33,2	6	6,3	1,4	24,5	1	2,3	0,1	30,9
Ca/Mg-Carbonat	0	0,0	0,0	25,3	0	0,0	0,0	25,3	0	0,0	0,0	44,6	0	0,0	0,0	42,4	0	0,0	0,0	48,5	0	0,0	0,0	33,2	6	6,3	1,4	24,5	2	4,5	0,4	33,9
SiO ₂	0	0,0	0,0	25,3	0	0,0	0,0	25,3	0	0,0	0,0	44,6	0	0,0	0,0	42,4	0	0,0	0,0	48,5	0	0,0	0,0	33,2	0	0,0	0,0	15,1	0	0,0	0,0	27,8
Ca-Sulfat	0	0,0	0,0	25,3	1	2,0	0,1	28,2	0	0,0	0,0	44,6	2	8,7	0,8	51,6	0	0,0	0,0	48,5	4	11,8	2,0	47,0	1	1,1	0,1	16,8	0	0,0	0,0	27,8
Mischungen/Andere	50				50				21				23				18				34			95				44				

	943 (16.05.20109)	945 (16.05.2010)	948 (17.05.2010)	961 (18.05.2010)	967 (22.05.2010)	973 (28.05.2010)	1027 (11.07.2010)																								
n	n	n	n	n	n	n	n																								
%	%	%	%	%	%	%	%																								
LCL	LCL	LCL	LCL	LCL	LCL	LCL	LCL																								
UCL	UCL	UCL	UCL	UCL	UCL	UCL	UCL																								
27	55,1	28,6	79,0	10	20,0	6,1	49,1	13	26,0	9,2	54,9	12	25,5	8,7	55,4	1	2,0	0,1	27,8	20	40,8	18,2	68,2	6	12,0	2,7	40,6				
sek./gealtert Seesalz	0	0,0	0,0	25,7	0	0,0	0,0	25,3	0	0,0	0,0	25,3	1	2,1	0,1	29,5	7	13,7	3,4	42,2	3	6,1	0,8	33,9	1	2,0	0,1	28,2			
Metall/Metalloide	1	2,0	0,1	28,6	0	0,0	0,0	25,3	1	2,0	0,1	28,2	4	8,5	1,4	37,6	2	3,9	0,4	30,4	4	8,2	1,4	36,4	0	0,0	0,0	25,3			
Ruß	18	36,7	15,5	64,8	6	12,0	2,7	40,6	2	4,0	0,4	30,9	3	6,4	0,9	35,0	6	11,8	2,6	40,0	15	30,6	11,7	59,5	18	36,0	15,1	63,9			
biologisch	1	2,0	0,1	28,6	0	0,0	0,0	25,3	0	0,0	0,0	25,3	0	0,0	0,0	26,5	0	0,0	0,0	24,9	0	0,0	0,0	25,7	1	2,0	0,1	28,2			
C-reich	1	2,0	0,1	28,6	25	50,0	24,9	75,1	27	54,0	27,9	78,1	19	40,4	17,6	68,3	27	52,9	27,3	77,1	3	6,1	0,8	33,9	2	4,0	0,4	30,9			
Al-reich/Alumosilikate	1	2,0	0,1	28,6	6	12,0	2,7	40,6	6	12,0	2,7	40,6	1	2,1	0,1	29,5	2	3,9	0,4	30,4	1	2,0	0,1	28,6	20	40,0	17,8	67,3			
Ca/Mg-Carbonat	0	0,0	0,0	25,7	2	4,0	0,4	30,9	0	0,0	0,0	25,3	1	2,1	0,1	29,5	2	3,9	0,4	30,4	0	0,0	0,0	25,7	0	0,0	0,0	25,3			
SiO ₂	0	0,0	0,0	25,7	0	0,0	0,0	25,3	1	2,0	0,1	28,2	0	0,0	0,0	26,5	2	3,9	0,4	30,4	2	4,1	0,4	31,3	2	4,0	0,4	30,9			
Ca-Sulfat	0	0,0	0,0	25,7	1	2,0	0,1	28,2	0	0,0	0,0	25,3	6	12,8	2,8	42,4	2	3,9	0,4	30,4	1	2,0	0,1	28,6	0	0,0	0,0	25,3			
Mischungen/Andere	49				50				50				47				51				49			50							

¹ LCL = lower confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

² UCL = upper confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

Tabelle A.8.: Relative und absolute Partikelklassenanteile der Einzelproben und deren Konfidenzintervalle ohne Berücksichtigung der Partikel aus der Klasse sek./gealtertes Seesalz.

		486 (18.04.2009)			525 (25.05.2009)			527 (10.06.2009)			545 (10.06.2009)			554 (18.06.2009)			556 (19.06.2009)			582 (14.07.2009)			756 (06.10.2009)		
	n	%	LCL ¹	UCL ²	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	
Metall/Metalloide	1	4,3	0,2	45,2	0	0,0	0,0	21,4	1	2,1	0,1	27,5	0	0,0	0,0	54,4	0	0,0	0,0	29,5	1	5,3	0,3	50,4	
Ruß	0	0,0	0,0	40,3	9	15,8	4,7	41,5	0	0,0	0,0	24,4	4	30,8	5,6	76,8	5	13,5	2,8	45,8	2	10,5	1,1	55,4	
biologisch	8	34,8	10,1	71,8	2	3,5	0,4	26,5	21	43,8	20,7	69,8	2	15,4	1,6	66,8	12	32,4	11,7	63,6	2	10,5	1,1	55,4	
C-reich	2	8,7	0,9	49,8	1	1,8	0,1	24,0	0	0,0	0,0	24,4	1	7,7	0,4	61,0	1	2,7	0,2	33,2	3	15,8	2,3	60,0	
Al-reich/Alumosilikate	11	47,8	17,0	80,4	36	63,2	37,9	82,8	10	20,8	6,7	49,3	4	30,8	5,6	76,8	7	18,9	4,9	51,3	3	15,8	2,3	60,0	
Ca/Mg-Carbonat	1	4,3	0,2	45,2	6	10,5	2,5	35,5	2	4,2	0,4	30,3	1	7,7	0,4	61,0	10	27,0	8,7	58,9	6	31,6	7,6	72,1	
SiO ₂	0	0,0	0,0	40,3	1	1,8	0,1	24,0	0	0,0	0,0	24,4	0	0,0	0,0	54,4	0	0,0	0,0	29,5	1	5,3	0,3	50,4	
Ca-Sulfat	0	0,0	0,0	40,3	0	0,0	0,0	21,4	3	6,3	0,9	33,0	0	0,0	0,0	54,4	1	2,7	0,2	33,2	1	5,3	0,3	50,4	
Mischungen/Andere	0	0,0	0,0	40,3	2	3,5	0,4	26,5	11	22,9	7,7	51,3	1	7,7	0,4	61,0	1	2,7	0,2	33,2	0	0,0	0,0	44,9	
Summe	23				57				48				13				37			19			43		
		685 (07.10.2009)			690 (09.10.2009)			706 (25.10.2009)			768 (16.12.2009)			779 (27.12.2009)			828 (14.02.2010)			905 (17.04.2010)			906 (17.04.2010)		
	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	
Metall/Metalloide	0	0,0	0,0	42,5	1	14,3	0,8	77,0	0	0,0	0,0	88,6	0	0,0	0,0	46,3	1	5,6	0,3	51,9	8	9,4	2,6	28,7	
Ruß	3	14,3	2,1	56,9	0	0,0	0,0	68,9	0	0,0	0,0	88,6	0	0,0	0,0	42,5	0	0,0	0,0	46,3	13	15,3	5,5	35,8	
biologisch	3	14,3	2,1	56,9	2	28,6	3,0	83,6	1	50,0	2,9	97,1	13	61,9	24,8	88,9	5	27,8	5,9	70,2	7	38,9	10,5	77,6	
C-reich	0	0,0	0,0	42,5	1	14,3	0,8	77,0	0	0,0	0,0	88,6	2	9,5	1,0	52,4	1	5,6	0,3	51,9	1	5,6	0,3	51,9	
Al-reich/Alumosilikate	3	14,3	2,1	56,9	1	14,3	0,8	77,0	1	50,0	2,9	97,1	4	19,0	3,4	61,0	5	27,8	5,9	70,2	5	27,8	5,9	70,2	
Ca/Mg-Carbonat	12	57,1	21,7	86,5	1	14,3	0,8	77,0	0	0,0	0,0	88,6	0	0,0	0,0	42,5	4	22,2	4,0	66,1	0	0,0	0,0	46,3	
SiO ₂	0	0,0	0,0	42,5	0	0,0	0,0	68,9	0	0,0	0,0	88,6	0	0,0	0,0	42,5	0	0,0	0,0	46,3	0	0,0	0,0	46,3	
Ca-Sulfat	0	0,0	0,0	42,5	0	0,0	0,0	68,9	0	0,0	0,0	88,6	0	0,0	0,0	42,5	3	16,7	2,4	61,8	0	0,0	0,0	46,3	
Mischungen/Andere	0	0,0	0,0	42,5	1	14,3	0,8	77,0	0	0,0	0,0	88,6	2	9,5	1,0	52,4	0	0,0	0,0	46,3	4	22,2	4,0	66,1	
Summe	21				7				2				21				18			18			85		
		943 (16.05.2010)			945 (16.05.2010)			948 (17.05.2010)			961 (18.05.2010)			967 (22.05.2010)			973 (28.05.2010)			1027 (11.07.2010)					
	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	n	%	LCL	UCL	
Metall/Metalloide	0	0,0	0,0	41,3	0	0,0	0,0	27,9	0	0,0	0,0	29,5	1	2,9	0,2	34,5	7	14,0	3,6	41,4	3	10,3	1,5	46,8	
Ruß	1	4,5	0,3	46,4	0	0,0	0,0	27,9	1	2,7	0,2	33,2	4	11,4	2,0	44,5	2	4,0	0,4	29,4	4	13,8	2,5	50,4	
biologisch	18	81,8	40,6	96,7	6	15,0	3,5	46,0	2	5,4	0,6	36,6	3	8,6	1,2	41,4	6	12,0	2,8	39,2	15	51,7	21,6	80,6	
C-reich	1	4,5	0,3	46,4	0	0,0	0,0	27,9	0	0,0	0,0	29,5	0	0,0	0,0	30,7	0	0,0	0,0	23,7	0	0,0	0,0	34,8	
Al-reich/Alumosilikate	1	4,5	0,3	46,4	25	62,5	33,2	84,8	27	73,0	41,1	91,3	19	54,3	25,3	80,6	27	54,0	28,8	77,3	3	10,3	1,5	46,8	
Ca/Mg-Carbonat	1	4,5	0,3	46,4	6	15,0	3,5	46,0	6	16,2	3,8	48,6	1	2,9	0,2	34,5	2	4,0	0,4	29,4	1	3,4	0,2	39,1	
SiO ₂	0	0,0	0,0	41,3	2	5,0	0,5	34,6	0	0,0	0,0	29,5	1	2,9	0,2	34,5	2	4,0	0,4	29,4	0	0,0	0,0	34,8	
Ca-Sulfat	0	0,0	0,0	41,3	0	0,0	0,0	27,9	1	2,7	0,2	33,2	0	0,0	0,0	30,7	2	4,0	0,4	29,4	2	6,9	0,7	43,1	
Mischungen/Andere	0	0,0	0,0	41,3	1	2,5	0,1	31,4	0	0,0	0,0	29,5	6	17,1	4,0	50,4	2	4,0	0,4	29,4	1	3,4	0,2	39,1	
Summe	22				40				37				35				50			29			44		

¹ LCL = lower confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

² UCL = upper confidence limit in Prozent; Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

B Danksagung

- Danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Stephan Weinbruch, für die Möglichkeit diese Dissertation in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können, für die interessante Aufgabenstellung, die Betreuung und nicht zuletzt auch für seine Geduld, der es zu verdanken ist, dass diese Arbeit entstand.
- Herrn Prof. Dr. Ensinger möchte ich für das Koreferat, die tolle Zeit in seiner Arbeitsgruppe und die vielen Gelegenheiten zum persönlichen und fachlichen Gespräch danken.
- Herrn Prof. Dr. Martin Ebert möchte ich einfach nur danken. Vielen, vielen Dank für alles.
- Zu großem Dank bin ich auch Herrn Dr. Peter Hoffmann verpflichtet: für den Erstkontakt mit dem Thema Aerosole, seine Begleitung in Russland und sein Verständnis.
- Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie all die Jahre an mich geglaubt und mich unterstützt haben.
- Meiner Tante Käthe, der diese Arbeit posthum gewidmet ist, für Ihre Großzügigkeit, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.
- Danken möchte ich auch meinen Kooperationspartnern vom Institut für Atmosphäre und Umwelt in Frankfurt, vor allem Herrn Dr. Holger Klein und Herrn Dr. Heinz Bingemer aber auch Herrn Werner Haunold, für die Versorgung mit Proben, technischen und wissenschaftlichen Support und die gute Zusammenarbeit.
- Dank für private Unterstützung in allen Lebenslagen gebührt meinem Freund Paul, seiner Familie, meinem Freund Axel Döring, meinem Bruder Ralf und seiner Familie, meiner Schwester Jutta und all denjenigen, die nicht vergessen wurden, aber den Rahmen sprengen würden.
- Zum Schluss, aber sicher nicht am wenigsten danken möchte ich all meinen Kollegen, Mitkommilitonen und Mitdoktoranden in den Arbeitsgruppen Umweltmineralogie und Materialanalytik: Thomas Dirsch, Dörte Müller-Ebert, Dr. Nathalie Benker, Dr. Konrad Kandler, Dr. Dirk Scheuven, Christian Bracke, Katharina Schütze, Miriam Küpper, Simon Jäckel, Dr. Margarete Schlosser, Katharina Nonnenmacher, Astrid Zilz, Hauke Gorzawski, Markus Krause, Dr. Tim Seidel, Dr. Olaf Baake, Dr. Falk Münch, Dr. Falk Sittner, Dr. Stefan Flege, Dr. Mehdi Yekhetaz, Dr. Sebastian Wiegand, Renate Benz, Brunhilde Thybusch, Vincent Lima, Dr. Gunther Kraft, Dr. Stefan Lauterbach und Dr. Ronan Le Bayon. Euch allen danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und die tolle Zeit.



C Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.



Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 23. April 2014

(Thomas Herrmann)